

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 07085457 A

(43) Date of publication of application: 31.03.95

(51) Int. Cl

**G11B 5/712**

**C09D 5/23**

**G11B 5/702**

**H01F 1/11**

**// C01G 49/00**

(21) Application number: 05227136

(71) Applicant: **SONY CORP**

(22) Date of filing: 13.09.93

(72) Inventor:  
**OKAMOTO KAZUHIRO**  
**SASAKI TARO**  
**WATANABE HARUO**  
**WATANABE KATSUKO**  
**HIKUMA KOICHIRO**

**(54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To reduce a specific resistance on the surface of a magnetic layer, while realizing high dispersibility in the magnetic layer.

**CONSTITUTION:** In a coating type magnetic recording medium, the cobalt-modified magnetic iron oxide is used as the magnetic powder which is a structural material of

a magnetic layer and the surface of such cobalt-modified magnetic iron oxide is covered with at least a kind of molybdic acid, tungstic acid and stannic acid. Moreover, as the binding agent, a binder including polarity group is used. Thereby, a magnetic recording medium having good dropout characteristic and running characteristic can be obtained.

**COPYRIGHT: (C)1995,JPO**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-85457

(43)公開日 平成7年(1995)3月31日

|                          |       |         |     |        |
|--------------------------|-------|---------|-----|--------|
| (51)Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号  | F I | 技術表示箇所 |
| G 11 B 5/712             |       | 8721-5D |     |        |
| C 09 D 5/23              | P Q V |         |     |        |
| G 11 B 5/702             |       | 8721-5D |     |        |
| H 01 F 1/11              |       |         |     |        |

H 01 F 1/11 L

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全24頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-227136

(22)出願日 平成5年(1993)9月13日

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 岡本 和広

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
ー株式会社内

(72)発明者 佐々木 太郎

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
ー株式会社内

(72)発明者 渡辺 春夫

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
ー株式会社内

(74)代理人 弁理士 小池 晃 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 磁気記録媒体

(57)【要約】

【目的】 磁性層中の高分散性を確保しつつ、磁性層表面の比抵抗の低減化を図る。

【構成】 塗布型の磁気記録媒体において、磁性層の構成材料である磁性粉末としてコバルト変成磁性酸化鉄粉末を用い、該コバルト変成磁性酸化鉄粉末の表面をモリブデン酸、タンゲステン酸、錫酸のうち少なくとも1種により被覆する。また、結合剤としては、極性基含有バインダーを使用する。

【効果】 良好的なドロップアウト特性及び走行性を備えた磁気記録媒体を得ることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非磁性基体上にコバルト変成磁性酸化鉄粉末と結合剤とを主体とする磁性層が形成されてなる磁気記録媒体において、上記コバルト変成磁性酸化鉄粉末の表面がモリブデン酸、タンゲステン酸、錫酸の少なくとも1種により被覆されており、且つ上記結合剤が極性官能基を含有する結合剤であることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項2】 上記コバルト変成磁性酸化鉄粉末の表面がモリブデン酸、タンゲステン酸、錫酸の少なくとも1種と珪酸により被覆されていることを特徴とする請求項1記載の磁気記録媒体。

【請求項3】 非磁性基体上に磁性粉末と結合剤とを主体とする磁性層が形成されてなる磁気記録媒体において、上記磁性粉末の表面がポリモリブデン酸、ポリタンゲステン酸の少なくとも1種により被覆されており、且つ上記結合剤が極性官能基を含有する結合剤であることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項4】 上記磁性粉末の表面がポリモリブデン酸、ポリタンゲステン酸の少なくとも1種と珪酸及び/又はアルミニウム化合物により被覆されていることを特徴とする請求項3記載の磁気記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、塗布型の磁気記録媒体に関し、特に走行性、ドロップアウト特性の向上に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 磁性粉末や結合剤、分散剤、潤滑剤等を有機溶剤に分散混練してなる磁性塗料を非磁性支持体上に塗布することにより磁性層が形成されてなる、所謂塗布型の磁気記録媒体においては、近年、より一層の高記録密度化が要求されている。

【0003】 このような要請から、磁性粉末としてコバルト変成磁性酸化鉄粉末を用いた磁気記録媒体が開発され、現在、オーディオ用、ビデオ用の各種フォーマットを始め、高密度フロッピーディスクあるいはバックアップ用データカートリッジなどコンピューター周辺機器等として広く利用されている。

【0004】 このコバルト変成磁性酸化鉄粉末を用いた磁気記録媒体においては、特性の向上を図るために、使用する磁性粉末の微細化及び該磁性粉末の高分散化が積極的に行われており、比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ を越える材料が実用化されるに及んでいる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上述のように磁性粉末の高分散化が進められると、磁性層中で該磁性粉末が絶縁体有機物により被覆されていることと等しい状態となり、必然的に得られる磁気記録媒体の表面電気抵抗の増大及び静電的な帶電量の増加を招いてし

まう。この結果、走行性やドロップアウト特性が著しく劣化するという問題が生じる。

【0006】 そこで、本発明はこのような実情に鑑みて提案されたものであって、電磁変換特性の向上を図りつつ、走行性やドロップアウト特性に優れた磁気記録媒体を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上述の目的を達成せんものと鋭意研究の結果、磁性粉末の表面をモリブデン酸等により被覆することにより、磁性層の表面電気抵抗を著しく低減することが可能であることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0008】 即ち、本願の第1の発明は、非磁性基体上にコバルト変成磁性酸化鉄粉末と結合剤とを主体とする磁性層が形成されてなる磁気記録媒体において、上記コバルト変成磁性酸化鉄粉末の表面がモリブデン酸、タンゲステン酸、錫酸の少なくとも1種により被覆されており、且つ上記結合剤が極性官能基を含有する結合剤であることを特徴とするものである。

【0009】 また、本願の第2の発明は、非磁性基体上に磁性粉末と結合剤とを主体とする磁性層が形成されてなる磁気記録媒体において、上記磁性粉末の表面がポリモリブデン酸、ポリタンゲステン酸の少なくとも1種により被覆されており、且つ上記結合剤が極性官能基を含有する結合剤であることを特徴とするものである。

【0010】 本発明の磁気記録媒体は、基本的に、非磁性支持体上に単数または複数の磁性層が積層形成されてなる構成を有するものである。上記非磁性支持体上の上記磁性層が設けられていない面(裏面)には、磁気記録媒体の走行性の向上や帯電防止および転写防止などを目的として、バックコート層が設けられてもよいし、又上記磁性層と上記非磁性支持体との間には、いわゆる下塗り層としての中間層が設けられても良い。

【0011】 上記磁性層は、磁性粉末と結合剤とを主体とする磁性材料を有機溶剤に分散混練してなる磁性塗料を非磁性支持体上に塗布することにより形成される。

【0012】 この磁性層の構成材料である磁性粉末として、第1の発明では、コバルト変成磁性酸化鉄粉末が好適である。

【0013】 上記酸化鉄としては、ガンマ酸化鉄とマグネタイトならびにその中間状態の酸化鉄、化学式として $\text{FeO}_x$  ( $1.5 > x > 1.33$ ) で示されるものが使用可能である。

【0014】 この酸化鉄において、上記 $x$ の値としては、1.35以上、1.40以下であることが望ましい。この値未満では、酸化安定性が悪く、磁気特性の経時劣化が顕著となる。また、上記値を越えると磁性体の飽和磁化量が低下すると共に、磁性体の電気抵抗が高まり好ましくない。

【0015】 一方、本願の第2の発明においては、磁性

粉末として、例えば上述したコバルト変成磁性酸化鉄粉末、金属磁性粉末或いはバリウムフェライト微粒子粉末等がいずれも使用可能であるが、これらに限定されるものではなく、従来公知の磁性材料がいずれも使用可能である。

【0016】具体的に例示するならば、Fe、Co、Niなどの金属材料、Fe-Co、Fe-Ni、Fe-Al、Fe-Ni-Al、Fe-Al-P、Fe-Ni-Si-Al、Fe-Ni-Si-Al-Mn、Fe-Mn-Zn、Fe-Ni-Zn、Co-Ni、Co-P、Fe-Co-Ni、Fe-Co-Ni-Cr、Fe-Co-Ni-P、Fe-Co-B、Fe-Co-Cr-B、Mn-Bi、Mn-Al、Fe-Co-V等の合金材料、或いは窒化鉄、炭化鉄等が挙げられる。

【0017】また、還元時の焼結防止または形状維持等の目的で添加されるAl、Si、P、Bなどの軽金属元素が適当量含有したとしても、本発明の効果を妨げるものではない。

【0018】更に、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>とのペルトライド化合物、Co含有 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co含有Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Coを含有する $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>とのペルトライド化合物、CrO<sub>2</sub>に1種又はそれ以上の金属元素、たとえばTe、Sb、Fe、Biなどを含有させた酸化物等もいずれも使用可能である。

【0019】これら磁性粉末は、それぞれ一種を用いることができるが、二種以上を併用することができる。

【0020】なお、本願の第1の発明では、上記コバルト変成磁性酸化鉄粉末と上述した従来公知の磁性粉末とを併用することも可能である。この場合、使用量は、総磁性粉量の0.1重量%~5.0重量%の範囲内とされることが好ましい。この上限を越える場合は、本発明の目的とする効果が十分に得られない。

【0021】本発明に使用される磁性粉末は、その分布中心値としての保磁力の値が500~1000エルステッドであることが好ましく、より好ましくは600~900エルステッドとされる。保磁力が上記未満では短波長信号出力が低下し、逆に上記範囲を越えると長波長信号出力が低下する虞れがあり好ましくない。

【0022】また、上記磁性粉末の比表面積は、20~90m<sup>2</sup>/gであることが好ましく、より好ましくは25~70m<sup>2</sup>/gとされる。比表面積が上記範囲内であると、磁性粉末の形状の微粒子化に伴い、高密度記録化が可能となり、ノイズ特性の優れた磁気記録媒体を得ることができる。

【0023】更に、上記磁性粉末としては、長軸長が0.05~0.50μm、軸比が5~15であることが好ましい。長軸長が0.05μm未満であると、磁性塗料中の分散が困難となり、逆に0.50μmを越えると、ノイズ特性が劣化する虞れがあり好ましくない。また、軸比が5未満である

と、磁性粉末の配向性が低下し出力の低下となり、逆に軸比が15を越えると、短波長信号出力が低下する虞れがあり好ましくない。

【0024】本願の第1の発明では、上記磁性粉末の表面がモリブデン酸、タンゲステン酸、錫酸の少なくとも1種(以下、モリブデン酸等と省略して記す。)、或いはモリブデン酸、タンゲステン酸、錫酸の少なくとも1種と珪酸(以下、モリブデン酸等と珪酸、と省略して記す。)により被覆される。

【0025】ここで、上記磁性粉末に対するモリブデン酸等の被覆量、或いはモリブデン酸等と珪酸の被覆量は、該磁性粉末の0.3重量%~10.0重量%が好ましく、より好ましくは0.8重量%~5.0重量%とされる。上記被覆量がこの範囲より少ないと、磁性粉末の分散性が良好でないと同時に、得られる磁性層の表面比抵抗を十分に低減することができない。逆に、上記被覆量が上記範囲より多い場合は、磁性粉末の磁気特性が低下してしまう。

【0026】これらモリブデン酸等、或いはモリブデン酸等と珪酸による上記酸化鉄の表面被覆を行う際には、上記酸化鉄をコバルトで変性した後、硅酸、次いでモリブデン酸等を被着することが好ましい。ただし、上記手順に限定されるものではなく、磁性粉末の表面から内部への元素組成のプロファイルを見た場合、最外層にモリブデン酸等が最大に分布している状態が達成できれば良い。

【0027】このようにモリブデン酸等、或いはモリブデン酸等と珪酸により表面が被覆された磁性粉末を得る手法としては、従来より公知の方法がいずれも使用可能である。

【0028】本願の第2の発明では、上記磁性粉末の表面がポリモリブデン酸、ポリタンゲステン酸の少なくとも1種(以下、ポリモリブデン酸等と省略して記す。)、或いはポリモリブデン酸、ポリタンゲステン酸の少なくとも1種と珪酸及び/又はアルミニウム化合物(以下、ポリモリブデン酸等と珪酸等、と省略して記す。)により被覆される。

【0029】ここで、上記磁性粉末に対するポリモリブデン酸等の被覆量、或いはポリモリブデン酸等と珪酸等の被覆量は、該磁性粉末の0.3重量%~10.0重量%が好ましく、より好ましくは0.8重量%~5.0重量%とされる。上記被覆量がこの範囲より少ないと、磁性粉末の分散性が良好でないと同時に、得られる磁性層の表面比抵抗を十分に低減することができない。逆に、上記被覆量が上記範囲より多い場合は、磁性粉末の磁気特性が低下してしまう。

【0030】これらポリモリブデン酸等、或いはポリモリブデン酸等と珪酸等による上記磁性粉末の表面被覆を行う際には、磁性粉末として上記酸化鉄を使用した場合、酸化鉄をコバルトで変性した後、硅酸等、次いでポ

リモリブデン酸等を被着することが好ましい。

【0031】また、磁性粉末として金属粉末を使用した場合では、メタル粉として還元する前の出発原料たるゲーサイトの段階で珪酸等の被着を行う方法が実用的であり、還元後、更にポリモリブデン酸等の被着を行うことが好ましい。

【0032】ただし、上記手順に限定されるものではなく、いずれの場合にしても磁性粉末の表面から内部への元素組成のプロファイルを見た場合に、最外層にポリモリブデン酸等が最大に分布している状態が達成できれば良い。

【0033】このようにポリモリブデン酸等、或いはポリモリブデン酸等と珪酸等により表面が被覆された磁性粉末を得る手法としては、従来より公知の方法がいずれも使用可能である。

【0034】本発明の磁気記録媒体においては、磁性層の表面の比抵抗が小さいことが望ましく、具体的には  $1 \times 10^7 \sim 5 \times 10^8 \Omega/\text{sq}$  であることが好ましい。比抵抗がこの上限を越えると、ドロップアウトが生じる可能性がある。逆に、比抵抗が上記範囲よりも小さいと、カーボンブラックの磁性層含有量を多くしなければならず、電磁変換特性の低下をもたらす。

【0035】また、本発明において、上記磁性層に含有される結合剤としては、極性官能基を含有する化合物が使用される。この化合物の骨格の高分子樹脂としては、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂等が好ましい。

【0036】上記極性官能基としては、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{COOM}$ 、 $-(\text{O})=\text{P}(\text{OM}_1)(\text{OM}_2)$  等がある。ここで、式中 M は、水素原子、或いはリチウム、カリウム、ナトリウム等のアルカリ金属である。また、 $\text{M}_1$  及び  $\text{M}_2$  は、それぞれ水素原子、或いはリチウム、カリウム、ナトリウム等のアルカリ金属であり、 $\text{M}_1$  及び  $\text{M}_2$  は同一であっても異なっていてもよい。

【0037】また、これら極性官能基としては、 $-\text{NR}_1\text{R}_2$ 、 $-\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3 + \text{X}-$  の末端基を有する側鎖型のもの、 $>\text{NR}_1\text{R}_2 + \text{X}-$  の主鎖型のものがある。ここにおいて、式中  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  は、水素原子あるいは炭化水素基であり、X- は弗素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン元素イオンあるいは無機・有機イオンである。

【0038】このような極性官能基を有する結合剤は、磁性粉末表面への吸着性がよく、磁性粉末の凝集防止効果があり、磁性塗料中の分散性が改善されるとともに、磁性層の耐久性が向上し電磁変換特性が向上する。また、上記磁性粉末の表面の性質との絡みで、電気抵抗低下効果への寄与があるものと考えられる。

【0039】これら結合剤は、一種単独で用いられることができるが、二種以上を併用することもできる。な

お、本発明では、上述の結合剤を用いることが要件であるが、この結合剤と従来公知の結合剤とを併用することも可能である。

【0040】この従来公知の結合剤としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂がいずれも使用可能である。

【0041】熱可塑性樹脂としては、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体、アクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体、アクリル酸エステル-塩化ビニリデン共重合体、メタクリル酸エステル-塩化ビニリデン共重合体、メタクリル酸エステル-塩化ビニル共重合体、メタクリル酸エステル-エチレン共重合体、ポリ弗化ビニル、塩化ビニリデン-アルリロニトリル共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラール、セルロース誘導体（セルロースアセテートブチレート、セルロースダイアセテート、セルローストリアセテート、セルロースプロピオネート、ニトロセルロース）、スチレンブタジエン共重合体、ポリエステル樹脂、アミノ樹脂、合成ゴム等の熱可塑性樹脂等がある。

【0042】熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミン樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂等がある。

【0043】磁性層中におけるこれら結合剤は、上記磁性粉末 100 重量部に対して、1~200 重量部の割合で添加されることが好ましく、より好ましくは 1~50 重量部とされる。この結合剤の使用量が、多すぎると相対的に磁性粉末の磁性層中に占める割合が低下し、出力の低下となり、逆に少なすぎると、磁性層の力学的強度が低下し、磁気媒体の走行耐久性が低下する。

【0044】なお、本発明では、上記結合剤を架橋硬化させるポリイソシアネートを併用することができる。このポリイソシアネートとしては、トルエンジイソシアネート、並びにその付加体、アルキレンジイソシアネート、並びにその付加体等がある。これらポリイソシアネートの上記結合剤への配合量は、上記結合剤 100 重量部に対して、5~80 重量部、好ましくは 10~50 重量部である。

【0045】本発明においては、必要に応じて潤滑剤、非磁性補強粒子、導電性粒子、界面活性剤などを上記磁性層に含有させることができる。上記潤滑剤としては、黒鉛、二硫化モリブデン、シリコーンオイル、炭素数 10 から 22 までの脂肪酸、ならびに、これと炭素数 2 から 26 までのアルコールからなる脂肪酸エチル、テルペン系化合物、ならびにこれらのオリゴマーなどある。

【0046】上記非磁性補強粒子としては、酸化アルミニウム、酸化クロム、炭化珪素、ダイヤモンド、ガーネット、エメリー、窒化ホウ素などがある。これらの粒子は、上記磁性粉末 100 重量部に対して、20 重量部、

好ましくは、10重量部以下がよい、又、平均粒径は、  
1.0  $\mu\text{m}$  以下、好ましくは0.5  $\mu\text{m}$  以下がよい。

【0047】上記導電性粒子としては、カーボンブラック、黒鉛、その他金属粒子などがある。上記界面活性剤としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系、両性の界面活性剤がある。

【0048】非磁性支持体としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレートなどのポリエスチル類、ポリプロピレンなどのポリオレフィン類、セルローストリニアセテート、セルロースジアセテートなどのセルロース類、ビニル系樹脂、ポリイミド類、ポリカーボネート類に代表されるような高分子材料あるいは、金属、ガラス、セラミクスなどにより形成される支持体等である。

【0049】上記非磁性支持体上に磁性層を形成するには、前記磁性層形成材料を塗料として塗布乾燥して形成されるが、この塗料化に用いられる溶剤は、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパンノール等のアルコール系溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸プロピル、乳酸エチル、エチレングリコールアセテート等のエスチル系溶媒、ジエチレングリコールジメチルエーテル、2-エトキシエタノール、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶媒などが用いられる。

【0050】上記塗料作製のための分散・混練には、ロールミル、ボールミル、サンドミル、アジター、ニーダー、エクストルーダー、ホモジナイザー、超音波分散機などが用いられる。また、このように形成された塗料を非磁性支持体上に塗布するには、グラビアコーティングコーティング、ワイヤーバーコーティング、ドクターブレードコーティング、リバースロールコーティング、ディッピングコーティング、エアナイフコーティング、ダイコーティングなどが用い

られる。

【0051】

【作用】本願の第1の発明においては、磁性層の構成材料である磁性粉末として使用されるコバルト変成磁性酸化鉄粉末の表面をモリブデン酸、タンゲステン酸、錫酸の少なくとも1種により被覆することにより、磁性層の表面電気抵抗が小さくなる。

【0052】本願の第2の発明においては、磁性層の構成材料である磁性粉末の表面をポリモリブデン酸、ポリタンゲステン酸の少なくとも1種により被覆することにより、磁性層の表面電気抵抗が小さくなる。

【0053】また、本願の第1及び第2の発明において、結合剤として極性官能基を含有する化合物を使用することにより、上記磁性粉末への吸着性が良好となり、磁性粉末の凝集が防止される。この結果、磁性層中の上記磁性粉末の高分散性が確保される。

【0054】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例について説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではないことはいうまでもない。

【0055】実施例1

91のイオン交換水中に長軸長 0.3  $\mu\text{m}$ 、軸比1:1、BET法による比表面積 3.5  $\text{m}^2/\text{g}$  を有する市販のCo変成  $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$  粉末 1kg を分散させ、これに 11 のイオン交換水に溶解させた錫酸カリウム ( $\text{K}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ; 試葉一級) 5.4 g を加えて、室温で1時間攪拌、粒子表面に錫酸の吸着反応を行った。

【0056】なお、錫酸イオン ( $\text{SnO}_3^{2+}$ ) の投入量は、酸化鉄粉に対して 0.3 重量 % に相当する。吸着終了後、常法により水洗、濾別、乾燥して、錫酸によって表面修飾されたCo変成酸化鉄を得た。

【0057】このようにして得られたCo変成酸化鉄の磁気特性は表1に示す通りである。

【0058】

【表1】

|       |             | 処理条件   |           |      | 粉体特性          |                               |                             |
|-------|-------------|--------|-----------|------|---------------|-------------------------------|-----------------------------|
|       |             | 使用量(g) | アニオン(重量%) | 珪酸処理 | 保磁力<br>(kA/m) | 飽和磁化<br>(Am <sup>2</sup> /kg) | 比表面積<br>(m <sup>2</sup> /g) |
| 実施例1  | 錫酸カリウム      | 5.4    | 0.3       | 無し   | 51.7          | 76.0                          | 35                          |
| 実施例2  |             | 14.4   | 0.8       |      | 51.8          | 75.5                          | 35                          |
| 実施例3  |             | 36.0   | 2         |      | 51.7          | 74.6                          | 34                          |
| 実施例4  |             | 90.0   | 5         |      | 51.7          | 72.5                          | 33                          |
| 実施例5  |             | 180.0  | 10        |      | 51.7          | 69.5                          | 31                          |
| 実施例6  | タンゲスタン酸カリウム | 4.0    | 0.3       | 無し   | 51.7          | 75.8                          | 35                          |
| 実施例7  |             | 10.7   | 0.8       |      | 51.7          | 75.4                          | 35                          |
| 実施例8  |             | 26.7   | 2         |      | 51.7          | 74.5                          | 33                          |
| 実施例9  |             | 66.8   | 5         |      | 51.7          | 72.3                          | 32                          |
| 実施例10 |             | 133.5  | 10        |      | 51.7          | 69.0                          | 30                          |
| 実施例11 | モリブデン酸カリウム  | 4.5    | 0.3       | 無し   | 51.7          | 75.8                          | 35                          |
| 実施例12 |             | 12.1   | 0.8       |      | 51.7          | 75.4                          | 35                          |
| 実施例13 |             | 30.2   | 2         |      | 51.7          | 74.5                          | 33                          |
| 実施例14 |             | 75.6   | 5         |      | 51.7          | 72.3                          | 32                          |
| 実施例15 |             | 151.2  | 10        |      | 51.7          | 68.9                          | 31                          |
| 比較例1  | —           | —      | —         | 無し   | 51.7          | 76.0                          | 35                          |

【0059】次にサンプル粉末は、以下の組成にて常法  
に従い、結合剤、添加剤、および溶剤と混合し塗料化し\*  
【0060】

<塗料組成>

| 磁性粉末   | 100重量部 |
|--|--------|
| ポリウレタン樹脂（日本ポリウレタン社製；極性基としてスルホン酸金属塩を<br>樹脂10 <sup>-6</sup> g 当たり50当量含む） | 20重量部  |
| 添加剤（カーボン）  | 3重量部   |
| 添加剤（Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ）                                   | 2重量部   |
| メチルエチルケトン  | 27重量部  |
| シクロヘキサン  | 27重量部  |

【0061】上記の様に調整された塗料をPET（ポリ  
エチレンテレフタレート）フィルム上に塗布し、配向処  
理した後、乾燥、裁断してテープ化した。そして、以上  
のようにして作製したサンプルテープの諸特性を測定し※  
【0062】  
※た。この結果を下記の表2に示す。  
【表2】

|       | テープ特性         |                |                |            |                    |
|-------|---------------|----------------|----------------|------------|--------------------|
|       | 保磁力<br>(kA/m) | 飽和磁束密度<br>(mT) | 残留磁束密度<br>(mT) | 角形比<br>(%) | 表面電気抵抗<br>(Ohm/sq) |
| 実施例1  | 54.5          | 179            | 157            | 0.88       | 4.0E8              |
| 実施例2  | 54.5          | 177            | 156            | 0.88       | 2.5E8              |
| 実施例3  | 54.1          | 175            | 153            | 0.87       | 8.0E7              |
| 実施例4  | 53.7          | 167            | 143            | 0.86       | 2.4E7              |
| 実施例5  | 51.7          | 153            | 122            | 0.80       | 1.1E7              |
| 実施例6  | 54.5          | 182            | 158            | 0.87       | 5.0E8              |
| 実施例7  | 54.5          | 181            | 159            | 0.88       | 3.5E8              |
| 実施例8  | 54.1          | 179            | 157            | 0.88       | 1.8E8              |
| 実施例9  | 53.3          | 166            | 141            | 0.85       | 7.0E7              |
| 実施例10 | 52.5          | 152            | 123            | 0.81       | 3.0E7              |
| 実施例11 | 54.5          | 180            | 158            | 0.88       | 4.4E8              |
| 実施例12 | 54.5          | 179            | 157            | 0.88       | 2.8E8              |
| 実施例13 | 54.1          | 177            | 154            | 0.87       | 1.2E8              |
| 実施例14 | 53.7          | 164            | 143            | 0.87       | 4.0E7              |
| 実施例15 | 52.9          | 151            | 124            | 0.82       | 1.5E7              |
| 比較例1  | 54.1          | 170            | 146            | 0.86       | 1.0E9              |

【0063】ここで、磁気特性は試料振動型磁力計（東  
京工業製）で、比表面積はBET一点法（島津製作所

製）で測定した。テープ表面電気抵抗は、絶縁抵抗計  
（横河ヒューレットパッカード社製）を用いて測定し

た。

【0064】表2に示すように、表面電気抵抗は、 $4.0 \times 10^8$  と適当な値となり、テープ走行性にも何等異常は見られなかった。

【0065】実施例2～5

実施例1において、錫酸カリウムの量を表1に示す様に増量する以外は、実施例1と同様に処理し、錫酸によって表面修飾されたCo 变成酸化鉄を得た後、実施例1と同様にテープ化した。錫酸イオンの量 ( $SnO_3^{2+}$ ) は、酸化鉄に対して各々 0.8, 2, 5, 10重量%に相当する。

【0066】なお、実施例2～4において使用したCo 变成酸化鉄の磁気特性は、上記表1に示す通りである。そして、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を上記表2に併せて記した。

【0067】表2から明らかなように、錫酸の量を増量するに従って表面電気抵抗は漸減し、10重量%処理においては、 $1.1 \times 10^7$  と極めて低い値が得られた。又、いずれのテープも走行性には何等問題が見られなかった。

【0068】実施例6

実施例1において、錫酸カリウムに代えて、タンクスチン酸ナトリウム ( $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  ; 試薬一級) 4.0gを用いた以外は、実施例1と同様に処理し、タンクスチン酸によって表面修飾されたCo 变成酸化鉄を得た後、実施例1と同様にテープ化した。タンクスチン酸イオン ( $WO_4^{2-}$ ) の量は、酸化鉄に対して0.3重量%に相当する。

【0069】なお、本実施例において使用したCo 变成酸化鉄の磁気特性は、上記表1に示す通りである。そして、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を上記表2に併せて記した。

【0070】表2から明らかなように、表面電気抵抗は、 $5.0 \times 10^8$  と適当な値となり、テープ走行性にも何等異常は見られなかった。

【0071】実施例7～10

実施例5において、タンクスチン酸ナトリウムの量を表1に示す様に増量する以外は、実施例5と同様に処理し、タンクスチン酸によって表面修飾されたCo 变成酸化鉄を得た後、実施例1と同様にテープ化した。タンクスチン酸イオン ( $WO_4^{2-}$ ) の量は、酸化鉄に対して各々 0.8, 2, 5, 10重量%に相当する。

【0072】なお、実施例7～10において使用したCo 变成酸化鉄の磁気特性は、上記表1に示す通りである。そして、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を上記表2に併せて記した。

【0073】表2から明らかなように、タンクスチン酸の量を増量するに従って表面電気抵抗は漸減し、10重量%処理においては、 $3.0 \times 10^7$  と極めて低い値が得られた。又、いずれのテープも走行性には何等問題が見られ

なかつた。

【0074】実施例11

実施例1において、錫酸カリウムに代えて、モリブデン酸ナトリウム ( $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$  ; 試薬一級) 4.5gを用いた以外は、実施例1と同様に処理し、モリブデン酸によって表面修飾されたCo 变成酸化鉄を得た後、実施例1と同様にテープ化した。モリブデン酸イオン ( $MoO_4^{2-}$ ) の量は、酸化鉄に対して0.3重量%に相当する。

10 【0075】なお、本実施例において使用したCo 变成酸化鉄の磁気特性は、上記表1に示す通りである。そして、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を上記表2に併せて記した。

【0076】表2から明らかなように、表面電気抵抗は、 $4.4 \times 10^8$  と適当な値となり、テープ走行性にも何等異常は見られなかった。

【0077】実施例12～15

実施例1において、モリブデン酸ナトリウムの量を表1に示す様に増量する以外は、実施例1と同様に処理し、モリブデン酸によって表面修飾されたCo 变成酸化鉄を得た後、実施例1と同様にテープ化した。モリブデン酸イオン ( $MoO_4^{2-}$ ) の量は、酸化鉄に対して各々 0.8, 2, 5, 10重量%に相当する。

【0078】なお、実施例12～15において使用したCo 变成酸化鉄の磁気特性は、上記表1に示す通りである。そして、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を上記表2に併せて記した。

【0079】表2から明らかなように、モリブデン酸の量を増量するに従って表面電気抵抗は漸減し、10重量%処理においては、 $1.5 \times 10^7$  と極めて低い値が得られた。又、いずれのテープも走行性には何等問題が見られなかつた。

【0080】比較例1

実施例1において、錫酸カリウムを用いずに、同様の工程を行い、実施例1と同様の組成でテープ化した。

【0081】なお、ここで使用したCo 变成酸化鉄の磁気特性は、上記表1に示す通りである。そして、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を上記表2に併せて記した。

【0082】表2から明らかなように、表面電気抵抗は、 $1.0 \times 10^9$  と高い値であり、帯電による集塵が原因と思われるドロップアウトが若干観察された。

【0083】実施例16

実施例1で用いたCo 变成酸化鉄 1kgを 0.1Nの水酸化ナトリウム水溶液 8l中に懸濁させた。この懸濁液に 1lのイオン交換水に溶解させたオルト珪酸ナトリウム ( $Na_2SiO_4$  ; 試薬一級) 31.3gを加え混合し、これに炭酸ガスを吹き込み、pH 10 以下に中和してCo 变成酸化鉄表面に珪酸水和物 ( $SiO_2 \cdot nH_2O$ ) を被着

させた。

【0084】次に、この珪酸水和物に被覆されたCo 変成酸化鉄懸濁液に、1 lのイオン交換水に溶解させた錫酸カリウム 14.4gを加えて、室温で1時間攪拌、粒子表面に錫酸の被着反応を行った。錫酸イオン ( $SnO_3^{2+}$ ) の投入量は、酸化鉄粉に対して 0.8重量%に相当する。

\*

\* 【0085】吸着反応終了後、常法により水洗、濾別、乾燥して、珪酸及び錫酸によって表面修飾されたCo 変成酸化鉄を得た。このようにして得られたCo 変成酸化鉄の磁気特性は表3に示す通りである。

【0086】

【表3】

|       | 処理条件         |        |           |      | 粉体特性          |                               |                             |
|-------|--------------|--------|-----------|------|---------------|-------------------------------|-----------------------------|
|       |              | 使用量(g) | アニオン(重量%) | 珪酸処理 | 保磁力<br>(kA/m) | 飽和磁化<br>(Am <sup>2</sup> /kg) | 比表面積<br>(m <sup>2</sup> /g) |
| 実施例16 | 錫酸カリウム       | 14.4   | 0.8       | 有り   | 50.9          | 75.0                          | 34                          |
| 実施例17 |              | 36.0   | 2         |      | 50.9          | 74.0                          | 33                          |
| 実施例18 |              | 180.0  | 10        |      | 50.9          | 69.1                          | 30                          |
| 実施例19 | タンゲステン酸ナトリウム | 10.7   | 0.8       | 有り   | 50.9          | 75.0                          | 34                          |
| 実施例20 |              | 26.7   | 2         |      | 50.9          | 74.0                          | 33                          |
| 実施例21 |              | 133.5  | 10        |      | 50.9          | 79.0                          | 30                          |
| 実施例22 | モリブデン酸ナトリウム  | 12.1   | 0.8       | 有り   | 50.9          | 74.9                          | 34                          |
| 実施例23 |              | 30.2   | 2         |      | 50.9          | 74.0                          | 33                          |
| 実施例24 |              | 151.2  | 10        |      | 50.9          | 69.0                          | 30                          |
| 比較例2  | —            | —      | —         | 有り   | 50.9          | 75.5                          | 34                          |

【0087】続いて、このCo 変成酸化鉄を用い、実施例1と同様にしてサンプルテープを作製した。そして、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様にし

※で測定し、この結果を下記の表4に表した。

【0088】

【表4】

|       | テープ特性         |                |                |            |                    |
|-------|---------------|----------------|----------------|------------|--------------------|
|       | 保磁力<br>(kA/m) | 飽和磁束密度<br>(mT) | 残留磁束密度<br>(mT) | 角形比<br>(%) | 表面電気抵抗<br>(Ohm/sq) |
| 実施例16 | 55.7          | 182            | 162            | 0.89       | 3.9E8              |
| 実施例17 | 55.3          | 180            | 158            | 0.88       | 2.3E8              |
| 実施例18 | 52.5          | 153            | 124            | 0.81       | 9.0E7              |
| 実施例19 | 55.3          | 181            | 159            | 0.88       | 5.0E8              |
| 実施例20 | 54.9          | 179            | 155            | 0.87       | 3.1E8              |
| 実施例21 | 52.1          | 153            | 125            | 0.82       | 2.0E8              |
| 実施例22 | 55.7          | 181            | 161            | 0.89       | 4.5E8              |
| 実施例23 | 55.3          | 179            | 158            | 0.88       | 2.5E8              |
| 実施例24 | 52.5          | 152            | 125            | 0.82       | 1.4E8              |
| 比較例2  | 55.3          | 174            | 151            | 0.87       | 2.5E9              |

【0089】表4に示すように、表面電気抵抗は、 $3.9 \times 10^8$  と適當な値となり、テープ走行性にも何等異常は見られなかった。

#### 【0090】実施例17, 18

実施例16において、錫酸カリウムの量を表3に示す様に增量する以外は、実施例16と同様に処理し、珪酸及び錫酸によって表面修飾されたCo 変成酸化鉄を得た後、実施例1と同様にテープ化した。錫酸イオンの量 ( $SnO_3^{2+}$ ) は、酸化鉄に対して各々2, 10 重量%に相当する。

【0091】なお、実施例17, 18において使用したCo 変成酸化鉄の磁気特性は、上記表3に示す通りである。そして、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を上記表4に併せて記した。

【0092】表4から明らかなように、錫酸の量を增量するに従って表面電気抵抗は漸減し、10重量%処理においては、 $9.0 \times 10^7$  と低い値が得られた。又、いずれの

テープも走行性には何等問題が見られなかった。

#### 【0093】実施例19

実施例16において、錫酸カリウムに代えて、タンゲステン酸ナトリウム10.7g を用いた以外は、実施例16と同様に処理し、珪酸及びタンゲステン酸によって表面修飾されたCo 変成酸化鉄を得た後、実施例1と同様にテープ化した。タンゲステン酸イオン ( $WO_4^{2-}$ ) の量は、酸化鉄に対して 0.8重量%に相当する。

【0094】なお、本実施例において使用したCo 変成酸化鉄の磁気特性は、上記表3に示す通りである。そして、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を上記表4に併せて記した。

【0095】表4から明らかなように、表面電気抵抗は、 $5.0 \times 10^8$  と適當な値となり、テープ走行性にも何等異常は見られなかった。

#### 【0096】実施例20, 21

実施例19において、タンゲステン酸ナトリウムの量を表3に示す様に增量する以外は、実施例19と同様に処

理し、珪酸及びタンクス滕酸によって表面修飾されたCo変成酸化鉄を得た後、実施例1と同様にテープ化した。タンクス滕酸イオン( $WO_4^{2+}$ )の量は、酸化鉄に対して各々2,10重量%に相当する。

【0097】なお、実施例20, 21において使用したCo変成酸化鉄の磁気特性は、上記表3に示す通りである。そして、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を上記表4に併せて記した。

【0098】表4から明らかなように、タンクス滕酸の量を増量するに従って表面電気抵抗は漸減し、10重量%処理においては、 $2.0 \times 10^8$ と低い値が得られた。

又、いずれのテープも走行性には何等問題が見られなかった。

#### 【0099】実施例22

実施例16において、錫酸カリウムに代えて、モリブデン酸ナトリウム12.1gを用いた以外は、実施例16と同様に処理し、珪酸及びモリブデン酸によって表面修飾されたCo変成酸化鉄を得た後、実施例1と同様にテープ化した。モリブデン酸イオン( $MoO_4^{2+}$ )の量は、酸化鉄に対して0.8重量%に相当する。

【0100】なお、本実施例において使用したCo変成酸化鉄の磁気特性は、上記表3に示す通りである。そして、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を上記表4に併せて記した。

【0101】表4から明らかなように、表面電気抵抗は、 $4.5 \times 10^8$ と適当な値となり、テープ走行性にも何等異常は見られなかった。

#### 【0102】実施例23, 24

実施例22において、モリブデン酸ナトリウムの量を表3に示す様に増量する以外は、実施例22と同様に処理し、珪酸及びモリブデン酸によって表面修飾されたCo変成酸化鉄を得た後、実施例1と同様にテープ化した。モリブデン酸イオン( $MoO_4^{2+}$ )の量は、酸化鉄に対して各々2, 10重量%に相当する。

【0103】なお、実施例23, 24において使用したCo変成酸化鉄の磁気特性は、上記表3に示す通りである。そして、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を上記表4に併せて記し

た。

【0104】表4から明らかなように、モリブデン酸の量を増量するに従って表面電気抵抗は漸減し、10重量%処理においては、 $1.4 \times 10^7$ と低い値が得られた。又、いずれのテープも走行性には何等問題が見られなかった。

#### 【0105】比較例2

実施例16において、錫酸カリウムを用いずに、同様の工程を行い、珪酸のみによって表面修飾されたCo変成酸化鉄を得た後、実施例1と同様の組成でテープ化した。

【0106】なお、ここで使用したCo変成酸化鉄の磁気特性は、上記表3に示す通りである。そして、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を上記表4に併せて記した。

【0107】表4から明らかなように、表面電気抵抗は、 $2.5 \times 10^9$ と高い値であり、帯電による集塵が原因と思われるドロップアウトが多少観察された。

【0108】以上の実施例1~24から、錫酸、タンクス滕酸、モリブデン酸のうちの1種のアニオンによる表面修飾、又は錫酸、タンクス滕酸、モリブデン酸のうちの1種と珪酸による表面修飾が、テープ表面抵抗の低減に有効であることが明らかになった。

【0109】次に、これらのアニオンは、2種以上同時に用いてもその効果が何等損なわれるものではないことを実施例によって示す。

#### 【0110】実施例25

実施例1において、錫酸カリウムを単独で用いる代わりに、錫酸カリウム及びタンクス滕酸ナトリウムを各々30 18.0g, 13.4g同時に用いる以外は、実施例1と同様に処理し、錫酸及びタンクス滕酸によって表面修飾されたCo変成酸化鉄を得た後、実施例1と同様にテープ化した。錫酸イオン( $SnO_3^{2+}$ )及びタンクス滕酸イオン( $WO_4^{2+}$ )の量は、両方とも酸化鉄に対して1重量%に相当する。

【0111】なお、本実施例で使用したCo変成酸化鉄の磁気特性は、下記表5に示す通りである。

#### 【0112】

【表5】

|       | 処理条件  |             |             |      | 粉体特性      |                           |                         |
|-------|---|-------------|-------------|------|-----------|---------------------------|-------------------------|
|       |   | 使用量(g)      | アニオン(重量%)   | 珪酸処理 | 保磁力(kA/m) | 飽和磁化(Am <sup>2</sup> /kg) | 比表面積(m <sup>2</sup> /g) |
| 実施例25 | SnO <sub>3</sub> +WO <sub>4</sub>                   | 18+13.4     | 1+1         | 無し   | 51.7      | 74.5                      | 34                      |
| 実施例26 | SnO <sub>3</sub> +MoO <sub>4</sub>                  | 18+15.1     | 1+1         |      | 51.7      | 74.6                      | 34                      |
| 実施例27 | WO <sub>4</sub> +MoO <sub>4</sub>                   | 13.4+15.1   | 1+1         |      | 51.7      | 74.5                      | 34                      |
| 実施例28 | SnO <sub>3</sub> +WO <sub>4</sub> +MoO <sub>4</sub> | 12+8.9+10.1 | 2/3+2/3+2/3 |      | 51.7      | 74.5                      | 34                      |
| 実施例29 | SnO <sub>3</sub> +WO <sub>4</sub>                   | 18+13.4     | 1+1         | 有り   | 50.9      | 74.0                      | 33                      |
| 実施例30 | SnO <sub>3</sub> +MoO <sub>4</sub>                  | 18+15.1     | 1+1         |      | 50.9      | 74.0                      | 33                      |
| 実施例31 | WO <sub>4</sub> +MoO <sub>4</sub>                   | 13.4+15.1   | 1+1         |      | 50.9      | 74.0                      | 33                      |
| 実施例32 | SnO <sub>3</sub> +WO <sub>4</sub> +MoO <sub>4</sub> | 12+8.9+10.1 | 2/3+2/3+2/3 |      | 50.9      | 74.0                      | 33                      |
| 比較例1  | —   | —           | —           | 無し   | 51.7      | 76.0                      | 35                      |
| 比較例2  | —   | —           | —           | 有り   | 50.9      | 75.5                      | 34                      |

【0113】そして、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を下記表6に示した。

\*【0114】

【表6】

\*

|       | テープ特性         |                |                |            |                    |
|-------|---------------|----------------|----------------|------------|--------------------|
|       | 保磁力<br>(kA/m) | 飽和磁束密度<br>(mT) | 残留磁束密度<br>(mT) | 角形比<br>(%) | 表面電気抵抗<br>(Ohm/sq) |
| 実施例25 | 54.1          | 176            | 153            | 0.87       | 1.1E8              |
| 実施例26 | 54.1          | 176            | 155            | 0.88       | 9.0E7              |
| 実施例27 | 54.1          | 177            | 156            | 0.88       | 1.5E8              |
| 実施例28 | 54.1          | 177            | 154            | 0.87       | 1.2E8              |
| 実施例29 | 55.0          | 180            | 158            | 0.88       | 2.6E8              |
| 実施例30 | 55.2          | 180            | 157            | 0.87       | 2.4E8              |
| 実施例31 | 55.2          | 179            | 158            | 0.88       | 2.8E8              |
| 実施例32 | 55.1          | 180            | 157            | 0.87       | 2.5E8              |
| 比較例1  | 54.1          | 170            | 146            | 0.86       | 1.0E9              |
| 比較例2  | 55.3          | 174            | 151            | 0.87       | 2.5E9              |

【0115】表6から明らかなように、表面電気抵抗は、 $1.1 \times 10^8$  と適当な値となり、テープ走行性にも何等異常は見られなかった。

#### 【0116】実施例26

実施例1において、錫酸カリウムを単独で用いる代わりに、錫酸カリウム及びモリブデン酸ナトリウムを各々 18.0 g, 15.1 g 同時に用いる以外は、実施例1と同様に処理し、錫酸及びモリブデン酸によって表面修飾されたCo 变成酸化鉄を得た後、実施例1と同様にテープ化した。錫酸イオン ( $\text{SnO}_3^{2+}$ ) 及びモリブデン酸イオン ( $\text{MoO}_4^{2+}$ ) の量は、両方とも酸化鉄に対して1 重量%に相当する。

【0117】なお、本実施例で使用したCo 变成酸化鉄の磁気特性は、上記表5に示す通りである。そして、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を上記表6に併せて記した。表6から明らかなように、表面電気抵抗は、 $9.0 \times 10^7$  と低い値となり、テープ走行性にも何等異常は見られなかった。

#### 【0118】実施例27

実施例1において、錫酸カリウムを単独で用いる代わりに、タンクスチタン酸ナトリウム及びモリブデン酸ナトリウムを各々 13.4 g, 15.1 g 同時に用いる以外は、実施例1と同様に処理し、タンクスチタン酸及びモリブデン酸によって表面修飾されたCo 变成酸化鉄を得た後、実施例1と同様にテープ化した。タンクスチタン酸イオン ( $\text{WO}_4^{2+}$ ) 及びモリブデン酸イオン ( $\text{MoO}_4^{2+}$ ) の量は、両方とも酸化鉄に対して1 重量%に相当する。

【0119】なお、本実施例で使用したCo 变成酸化鉄の磁気特性は、上記表5に示す通りである。そして、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を上記表6に併せて記した。表6から明らかなように、表面電気抵抗は、 $1.5 \times 10^8$  と適当な値となり、テープ走行性にも何等異常は見られなかった。

#### 【0120】実施例28

実施例1において、錫酸カリウムを単独で用いる代わりに、錫酸カリウム、タンクスチタン酸ナトリウム及びモリ

ブデン酸ナトリウムを各々 12.0 g, 8.9g, 10.1 g 同時に用いる以外は、実施例1と同様に処理し、錫酸、タンクスチタン酸及びモリブデン酸によって表面修飾されたCo 变成酸化鉄を得た後、実施例1と同様にテープ化した。錫酸イオン ( $\text{SnO}_3^{2+}$ )、タンクスチタン酸イオン ( $\text{WO}_4^{2+}$ )、モリブデン酸イオン ( $\text{MoO}_4^{2+}$ ) の量は、全て酸化鉄に対して0.67重量%に相当する。

【0121】なお、本実施例で使用したCo 变成酸化鉄の磁気特性は、上記表5に示す通りである。そして、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を上記表6に併せて記した。表6から明らかなように、表面電気抵抗は、 $1.2 \times 10^8$  と適当な値となり、テープ走行性にも何等異常は見られなかった。

#### 【0122】実施例29

実施例1において、錫酸カリウムを単独で用いる代わりに、錫酸カリウム及びタンクスチタン酸ナトリウムを各々 18.0 g, 13.4 g 用いた以外は、実施例1と同様に処理し、珪酸、錫酸及びタンクスチタン酸によって表面修飾されたCo 变成酸化鉄を得た後、実施例1と同様にテープ化した。錫酸イオン ( $\text{SnO}_3^{2+}$ ) 及びタンクスチタン酸イオン ( $\text{WO}_4^{2+}$ ) の量は、両方とも酸化鉄に対して1 重量%に相当する。

【0123】なお、本実施例で使用したCo 变成酸化鉄の磁気特性は、上記表5に示す通りである。そして、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を上記表6に併せて記した。表6から明らかなように、表面電気抵抗は、 $2.6 \times 10^8$  と適当な値となり、テープ走行性にも何等異常は見られなかった。

#### 【0124】実施例30

実施例1において、錫酸カリウムを単独で用いる代わりに、錫酸カリウム及びモリブデン酸ナトリウムを各々 18.0 g, 15.1 g 同時に用いる以外は、実施例1と同様に処理し、珪酸、錫酸及びモリブデン酸によって表面修飾されたCo 变成酸化鉄を得た後、実施例1と同様にテープ化した。錫酸イオン ( $\text{SnO}_3^{2+}$ ) 及びモリブデン酸イオン ( $\text{MoO}_4^{2+}$ ) の量は、両方とも酸化鉄に対

して1重量%に相当する。

【0125】なお、本実施例で使用したCo变成酸化鉄の磁気特性は、上記表5に示す通りである。そして、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を上記表6に併せて記した。表6から明らかなように、表面電気抵抗は、 $2.4 \times 10^8$ と適当な値となり、テープ走行性にも何等異常は見られなかった。

#### 【0126】実施例31

実施例16において、錫酸カリウムを単独で用いる代わりに、タンクス滕酸ナトリウム及びモリブデン酸ナトリウムを各々13.4g, 15.1g同時に用いる以外は、実施例16と同様に処理し、珪酸、タンクス滕酸及びモリブデン酸によって表面修飾されたCo变成酸化鉄を得た後、実施例1と同様にテープ化した。タンクス滕酸イオン( $WO_4^{2-}$ )及びモリブデン酸イオン( $MoO_4^{2-}$ )の量は、両方とも酸化鉄に対して1重量%に相当する。

【0127】なお、本実施例で使用したCo变成酸化鉄の磁気特性は、上記表5に示す通りである。そして、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を上記表6に併せて記した。表6から明らかなように、表面電気抵抗は、 $2.8 \times 10^8$ と適当な値となり、テープ走行性にも何等異常は見られなかった。

#### 【0128】実施例32

実施例16において、錫酸カリウムを単独で用いる代わりに、錫酸カリウム、タンクス滕酸ナトリウム及びモリ

\*モリブデン酸ナトリウムを各々12.0g, 8.9g, 10.1g同時に用いる以外は、実施例16と同様に処理し、珪酸、錫酸、タンクス滕酸及びモリブデン酸によって表面修飾されたCo变成酸化鉄を得た後、実施例1と同様にテープ化した。錫酸イオン( $SnO_3^{2-}$ )、タンクス滕酸イオン( $WO_4^{2-}$ )、モリブデン酸イオン( $MoO_4^{2-}$ )の量は、全て酸化鉄に対して0.67重量%に相当する。

【0129】なお、本実施例で使用したCo变成酸化鉄の磁気特性は、上記表5に示す通りである。そして、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を上記表6に併せて記した。表6から明らかなように、表面電気抵抗は、 $2.5 \times 10^8$ と適当な値となり、テープ走行性にも何等異常は見られなかった。

【0130】次に、バインダー極性官能基の分散性及び表面電気抵抗に対する影響を実施例にて示す。

#### 【0131】実施例33

実施例3の方法で作製したサンプル、即ち錫酸2重量%によって表面修飾されたCo变成酸化鉄を用い、表7に示すように実施例1の組成においてスルホン酸金属塩含有バインダーに代えて、焼酸金属塩含有バインダーを用いた以外は同一の組成で塗料化した。極性基含有量は、樹脂 $10^{-6}$ g当たり50当量含む。

#### 【0132】

#### 【表7】

|       | 処理条件        |        |         | バインダー極性基種 |
|-------|-------------|--------|---------|-----------|
|       |             | 使用量(g) | アゴ(重量%) |           |
| 実施例3  | 錫酸カリウム      | 36.0   | 2       | 無し        |
| 実施例8  | タンクス滕酸ナトリウム | 26.7   | 2       | 無し        |
| 実施例13 | モリブデン酸ナトリウム | 30.2   | 2       | 無し        |
| 実施例17 | 錫酸カリウム      | 36.0   | 2       | 有り        |
| 実施例33 | 錫酸カリウム      | 36.0   | 2       | 無し        |
| 実施例34 | タンクス滕酸ナトリウム | 26.7   | 2       | 無し        |
| 実施例35 | モリブデン酸ナトリウム | 30.2   | 2       | 無し        |
| 実施例36 | 錫酸カリウム      | 36.0   | 2       | 有り        |
| 実施例37 | 錫酸カリウム      | 36.0   | 2       | 無し        |
| 実施例38 | タンクス滕酸ナトリウム | 26.7   | 2       | 無し        |
| 実施例39 | モリブデン酸ナトリウム | 30.2   | 2       | 無し        |
| 実施例40 | 錫酸カリウム      | 36.0   | 2       | 有り        |
| 実施例41 | 錫酸カリウム      | 36.0   | 2       | 無し        |
| 実施例42 | タンクス滕酸ナトリウム | 26.7   | 2       | 無し        |
| 実施例43 | モリブデン酸ナトリウム | 30.2   | 2       | 無し        |
| 実施例44 | 錫酸カリウム      | 36.0   | 2       | 有り        |
| 実施例45 | 錫酸カリウム      | 36.0   | 2       | 無し        |
| 実施例46 | タンクス滕酸ナトリウム | 26.7   | 2       | 無し        |
| 実施例47 | モリブデン酸ナトリウム | 30.2   | 2       | 無し        |
| 実施例48 | 錫酸カリウム      | 36.0   | 2       | 有り        |
| 比較例3  | 錫酸カリウム      | 36.0   | 2       | 無し        |
| 比較例4  | タンクス滕酸ナトリウム | 26.7   | 2       | 無し        |
| 比較例5  | モリブデン酸ナトリウム | 30.2   | 2       | 無し        |
| 比較例6  | 錫酸カリウム      | 36.0   | 2       | 有り        |

【0133】そして、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を下記表8に示した。

#### 【0134】

#### 【表8】

|       | テープ特性         |                |                |            |                    |
|-------|---------------|----------------|----------------|------------|--------------------|
|       | 保磁力<br>(kA/m) | 飽和磁束密度<br>(mT) | 残留磁束密度<br>(mT) | 角形比<br>(%) | 表面電気抵抗<br>(Ohm/sq) |
| 実施例3  | 54.1          | 175            | 153            | 0.87       | 8.0E7              |
| 実施例8  | 54.1          | 179            | 157            | 0.88       | 1.8E8              |
| 実施例13 | 54.1          | 177            | 154            | 0.87       | 1.2E8              |
| 実施例17 | 55.3          | 180            | 158            | 0.88       | 2.3E8              |
| 実施例33 | 53.6          | 171            | 147            | 0.86       | 9.5E7              |
| 実施例34 | 53.5          | 169            | 142            | 0.84       | 2.5E8              |
| 実施例35 | 53.5          | 169            | 144            | 0.85       | 1.8E8              |
| 実施例36 | 54.0          | 174            | 150            | 0.86       | 4.0E8              |
| 実施例37 | 52.9          | 166            | 139            | 0.84       | 7.8E7              |
| 実施例38 | 52.8          | 165            | 137            | 0.83       | 1.4E8              |
| 実施例39 | 52.7          | 166            | 138            | 0.83       | 1.0E8              |
| 実施例40 | 53.7          | 171            | 147            | 0.86       | 1.9E8              |
| 実施例41 | 53.2          | 173            | 151            | 0.87       | 8.1E7              |
| 実施例42 | 53.0          | 171            | 147            | 0.86       | 3.0E8              |
| 実施例43 | 53.1          | 172            | 148            | 0.86       | 2.2E8              |
| 実施例44 | 53.9          | 177            | 154            | 0.87       | 2.3E8              |
| 実施例45 | 52.8          | 165            | 137            | 0.83       | 8.0E7              |
| 実施例46 | 52.7          | 163            | 134            | 0.82       | 3.3E8              |
| 実施例47 | 52.6          | 163            | 134            | 0.82       | 2.5E8              |
| 実施例48 | 53.5          | 170            | 146            | 0.86       | 2.5E8              |
| 比較例3  | 52.0          | 148            | 112            | 0.76       | 2.8E9              |
| 比較例4  | 52.0          | 144            | 108            | 0.75       | 8.5E9              |
| 比較例5  | 51.9          | 145            | 109            | 0.75       | 6.0E8              |
| 比較例6  | 52.1          | 150            | 114            | 0.76       | 5.5E8              |

【0135】表8から明らかなように、表面電気抵抗は、 $9.5 \times 10^7$  と低い値となり、テープ走行性にも何等異常は見られなかった。

#### 【0136】実施例34

実施例8の方法で作製したサンプル、即ちタングステン酸2重量%によって表面修飾されたCo变成酸化鉄を用い、実施例33と同様の燐酸金属塩含有バインダーを用いた組成で塗料化した。

【0137】そして、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を上記表8に示した。表8から明らかなように、表面電気抵抗は、 $2.5 \times 10^8$  と適当な値となり、テープ走行性にも何等異常は見られなかった。

#### 【0138】実施例35

実施例13の方法で作製したサンプル、即ちモリブデン酸2重量%によって表面修飾されたCo变成酸化鉄を用い、実施例33と同様の燐酸金属塩含有バインダーを用いた組成で塗料化した。

【0139】そして、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を上記表8に示した。表8から明らかなように、表面電気抵抗は、 $1.8 \times 10^8$  と適当な値となり、テープ走行性にも何等異常は見られなかった。

#### 【0140】実施例36

実施例17の方法で作製したサンプル、即ち珪酸及び錫酸2重量%によって表面修飾されたCo变成酸化鉄を用い、実施例33と同様の燐酸金属塩含有バインダーを用いた組成で塗料化した。

#### 【0141】そして、得られたサンプルテープの諸特性

を実施例1と同様に測定し、その結果を上記表8に示した。表8から明らかなように、表面電気抵抗は、 $4.0 \times 10^8$  と適当な値となり、テープ走行性にも何等異常は見られなかった。

#### 【0142】実施例37~40

実施例33から実施例36で用いたサンプル、即ち各々錫酸2重量%、タングステン酸2重量%、モリブデン酸2重量%、珪酸及び錫酸2重量%によって表面修飾されたCo变成酸化鉄を用い、表7に示すように実施例1の組成においてスルホン酸金属塩含有バインダーに代えて、第3級アミン含有バインダーを用いた以外は同一の組成で塗料化した。極性基含有量は、樹脂 $10^{-6}$  g当たり50当量含む。

【0143】表面電気抵抗は、表8にまとめた様に4実施例とも適当な値となり、全てのテープにおいて走行性には何等異常が見られなかった。

#### 【0144】実施例41~44

実施例33から実施例36で用いたサンプル、即ち各々錫酸2重量%、タングステン酸2重量%、モリブデン酸2重量%、珪酸及び錫酸2重量%によって表面修飾されたCo变成酸化鉄を用い、表7に示すように実施例1の組成においてスルホン酸金属塩含有バインダーに代えて、第4級アミン含有バインダーを用いた以外は同一の組成で塗料化した。極性基含有量は、樹脂 $10^{-6}$  g当たり5.0当量含む。

【0145】表面電気抵抗は、表8にまとめた様に4実施例とも適当な値となり、全てのテープにおいて走行性には何等異常が見られなかった。

#### 【0146】実施例45~48

実施例33から実施例36で用いたサンプル、即ち各々錫酸2重量%、タンゲステン酸2重量%、モリブデン酸2重量%、珪酸及び錫酸2重量%によって表面修飾されたCo変成酸化鉄を用い、実施例1の組成においてスルホン酸金属塩含有バインダーに代えて、表7に示すようにカルボン酸含有バインダーを用いた以外は同一の組成で塗料化した。極性基含有量は、樹脂 $10^{-6}$ g当たり50当量含む。

【0147】表面電気抵抗は、表8にまとめた様に4実施例とも適当な値となり、全てのテープにおいて走行性には何等異常が見られなかった。

【0148】比較例3~6

実施例33から実施例36で用いたサンプル、即ち各々錫酸2重量%、タンゲステン酸2重量%、モリブデン酸2重量%、珪酸及び錫酸2重量%によって表面修飾されたCo変成酸化鉄を用い、表7に示すように実施例1の組成においてスルホン酸金属塩含有バインダーに代えて、極性基を含有しないバインダーを用いた以外は同一の組成で塗料化した。

【0149】表面電気抵抗は、表8にまとめた様に4実施例とも高い値を示している。実施例と比較して分散性が劣り角形比は低い値しか得られなかった。一部のテープにおいては、帯電による集塵が原因と思われるドロップアウトが観察された。

【0150】以上の様に錫酸、タンゲステン酸、モリブ\*

\*デン酸またはこれらと珪酸で同時に表面修飾されたCo変成酸化鉄に対して、極性基含有バインダーを用いることによって、優れた分散性と低い表面電気抵抗の実現できることがわかる。

【0151】実施例4~9

100mlのイオン交換水中に、モリブデン金属5gと30%過酸化水素水20mlを投入後、24時間静置し、ポリモリブデン酸溶液を調製した。この溶液のpHは1以下で、強酸性であった。

【0152】続いて、上記ポリモリブデン酸溶液を2.9ml分取し、アンモニア水とイオン交換水を用いてpH=4に希釈し、約150mlのポリモリブデン酸希薄溶液とした後、この希薄溶液に、軸比1:1、BET法による比表面積 $3.5\text{m}^2/\text{g}$ を有する市販のCo変成 $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粉末20gを分散させ、室温で1時間攪拌、粒子表面にポリモリブデン酸の吸着反応を行った。ポリモリブデン酸の投入量は、モリブデン/鉄原子比で約0.5原子%に相当する。

【0153】吸着終了後、常法により水洗、濾別、乾燥して、ポリモリブデン酸によって表面修飾されたCo変成酸化鉄を得た。このようにして得られたCo変成酸化鉄の磁気特性は表9に示す通りである。

【0154】

【表9】

|       | 処理条件                   |         |       | 粉体特性          |                               |                             |
|-------|------------------------|---------|-------|---------------|-------------------------------|-----------------------------|
|       | Mo or W/Fe<br>(原子%)    | Si化合物   | Al化合物 | 保磁力<br>(kA/m) | 飽和磁化<br>(Am <sup>2</sup> /kg) | 比表面積<br>(m <sup>2</sup> /g) |
| 実施例49 | ポリモリブデン酸               | 0.5     | 無し    | 無し            | 51.7                          | 75.3                        |
| 実施例50 |                        | 1       | 無し    | 無し            | 51.7                          | 74.5                        |
| 実施例51 |                        | 3       | 無し    | 無し            | 51.7                          | 70.6                        |
| 実施例52 | ポリモリブデン酸               | 1       | 有り    | 無し            | 50.9                          | 74.0                        |
| 実施例53 |                        | 1       | 無し    | 有り            | 50.8                          | 74.1                        |
| 実施例54 |                        | 1       | 有り    | 有り            | 50.8                          | 74.0                        |
| 実施例55 | ポリタンゲステン酸              | 0.5     | 無し    | 無し            | 51.7                          | 74.6                        |
| 実施例56 |                        | 1       | 無し    | 無し            | 51.7                          | 73.0                        |
| 実施例57 |                        | 3       | 無し    | 無し            | 51.7                          | 68.5                        |
| 実施例58 | ポリタンゲステン酸              | 1       | 有り    | 無し            | 50.9                          | 72.5                        |
| 実施例59 |                        | 1       | 無し    | 有り            | 50.8                          | 72.5                        |
| 実施例60 |                        | 1       | 有り    | 有り            | 50.8                          | 72.5                        |
| 実施例61 | ポリモリブデン酸+<br>ポリタンゲステン酸 | 0.5+0.5 | 無し    | 無し            | 51.7                          | 73.7                        |
| 実施例62 |                        | 0.5+0.5 | 有り    | 有り            | 50.8                          | 73.3                        |
| 比較例7  | —                      | 0       | 無し    | 無し            | 51.7                          | 76.0                        |
| 比較例8  | —                      | 0       | 有り    | 無し            | 50.9                          | 75.5                        |
| 比較例9  | —                      | 0       | 無し    | 有り            | 50.8                          | 75.5                        |
| 比較例10 | —                      | 0       | 有り    | 有り            | 50.8                          | 75.5                        |

【0155】次に、サンプル粉末は、以下の組成にて常法に従い、結合剤、添加剤、および溶剤と混合し塗料化

した。

【0156】  
<塗料組成>

磁性粉末

100重量部  
ポリウレタン樹脂（日本ポリウレタン社製；極性基としてスルホン酸金属塩を樹脂 $10^{-6}$ g当たり50当量含む）

20重量部

25

添加剤 (カーボン)  
添加剤 ( $Al_2O_3$ )  
メチルエチルケトン  
シクロヘキサン

【0157】上記の様に調整された塗料をP E T (ポリエチレンテレフタレート) フィルム上に塗布し、配向処理した後、乾燥、裁断してテープ化した。そして、上述の様にして作製したサンプルテープの諸特性を実施例\*

26

3重量部  
2重量部  
27重量部  
27重量部

\* 1と同様にして測定した。この結果を下記の表10に示す。

【0158】

【表10】

|       | テープ特性         |                |                |            |                    |
|-------|---------------|----------------|----------------|------------|--------------------|
|       | 保磁力<br>(kA/m) | 飽和磁束密度<br>(mT) | 残留磁束密度<br>(mT) | 角形比<br>(%) | 表面電気抵抗<br>(Ohm/sq) |
| 実施例49 | 54.2          | 177            | 154            | 0.87       | 5.0E7              |
| 実施例50 | 56.0          | 177            | 156            | 0.88       | 1.2E7              |
| 実施例51 | 50.6          | 150            | 120            | 0.80       | 3.1E6              |
| 実施例52 | 56.2          | 178            | 155            | 0.87       | 3.3E7              |
| 実施例53 | 56.4          | 179            | 158            | 0.88       | 5.0E7              |
| 実施例54 | 56.3          | 178            | 155            | 0.87       | 3.9E7              |
| 実施例55 | 54.2          | 176            | 153            | 0.87       | 2.7E8              |
| 実施例56 | 55.8          | 173            | 151            | 0.87       | 5.9E7              |
| 実施例57 | 50.1          | 145            | 115            | 0.79       | 7.0E6              |
| 実施例58 | 55.9          | 173            | 152            | 0.88       | 7.7E7              |
| 実施例59 | 56.1          | 174            | 155            | 0.89       | 9.2E7              |
| 実施例60 | 56.1          | 174            | 153            | 0.88       | 8.5E7              |
| 実施例61 | 55.9          | 174            | 151            | 0.87       | 3.0E8              |
| 実施例62 | 56.2          | 176            | 153            | 0.87       | 6.3E7              |
| 比較例7  | 54.1          | 170            | 146            | 0.86       | 1.0E9              |
| 比較例8  | 55.3          | 174            | 151            | 0.87       | 2.5E9              |
| 比較例9  | 55.4          | 178            | 156            | 0.88       | 3.0E9              |
| 比較例10 | 55.3          | 176            | 153            | 0.87       | 2.7E9              |

【0159】表10に示すように、表面電気抵抗は、 $5.0 \times 10^7$  と適当な値となり、テープ走行性にも何等異常は見られなかった。

## 【0160】実施例50, 51

実施例49において、ポリモリブデン酸の量を表8に示す様に增量する以外は、実施例49と同様に処理し、ポリモリブデン酸によって表面修飾されたCo 变成酸化鉄を得た後、実施例49と同様にテープ化した。ポリモリブデン酸の量は、モリブデン/鉄原子比で各々1, 3原子%に相当する。

【0161】なお、実施例50, 51において使用したCo 变成酸化鉄の磁気特性は、上記表8に示す通りである。そして、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を上記表10に併せて記した。

【0162】表10から明らかなように、ポリモリブデン酸の量を增量するに従って表面電気抵抗は漸減し、1原子%処理においては $1.2 \times 10^7$ 、3原子%処理においては、 $3.1 \times 10^6$ と極めて低い値が得られた。又、いずれのテープも走行性には何等問題が見られなかった。

## 【0163】実施例52

実施例49で用いたCo 变成酸化鉄20gを0.1Nの水酸化ナトリウム水溶液400ml中に懸濁させた。この懸濁液に100mlのイオン交換水に溶解させたオルト

珪酸ナトリウム ( $Na_2SiO_4$  ; 試薬一級) 0.63gを加え混合し、これに炭酸ガスを吹き込み、pH 10以下に中和してCo 变成酸化鉄表面に珪酸水和物 ( $SiO_2 \cdot nH_2O$ ) を被着させた。

【0164】次に、別に準備した実施例50と同じポリモリブデン酸希薄溶液150mlに上記Co 变成酸化鉄を濾過したケーキを加え、リバブルしつつ室温で1時間搅拌、粒子表面にポリモリブデン酸の被着反応を行った。ポリモリブデン酸の投入量は、モリブデン/鉄原子比で1原子%に相当する。

【0165】吸着反応終了後、常法により水洗、濾別、乾燥して、珪酸及びポリモリブデン酸によって表面修飾されたCo 变成酸化鉄を得た。このようにして得られたCo 变成酸化鉄の磁気特性は表9示す通りである。

【0166】統いて、このCo 变成酸化鉄を用い、実施例73と同様にしてサンプルテープを作製した。そして、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様にして測定し、この結果を上記表10に併せて記した。

【0167】表10に示すように、表面電気抵抗は、 $3.3 \times 10^7$  と適当な値となり、テープ走行性にも何等異常は見られなかった。

## 【0168】実施例53

実施例49で用いたCo 变成酸化鉄20gを0.1Nの水酸化ナトリウム水溶液400ml中に懸濁させた。この

懸濁液に100mlのイオン交換水に溶解させたオルト

懸濁液に 100 ml のイオン交換水に溶解させたアルミニウム酸ナトリウム (NaAlO<sub>2</sub> ; 試薬一級) 0.31g を加え混合し、これに炭酸ガスを吹き込み、pH 10 以下に中和して Co 变成酸化鉄表面にアルミニウム化合物を被着させた。

【0169】次に、別に準備した実施例 50 と同じポリモリブデン酸希薄溶液 150 ml に上記 Co 变成酸化鉄を濾過したケーキを加え、リバブルしつつ室温で 1 時間攪拌、粒子表面にポリモリブデン酸の被着反応を行った。ポリモリブデン酸の投入量は、モリブデン/鉄原子比で 1 原子%に相当する。

【0170】吸着反応終了後、常法により水洗、濾別、乾燥して、アルミニウム化合物及びポリモリブデン酸によって表面修飾された Co 变成酸化鉄を得た。このようにして得られた Co 变成酸化鉄の磁気特性は表 9 に示す通りである。

【0171】統いて、この Co 变成酸化鉄を用い、実施例 49 と同様にしてサンプルテープを作製した。そして、得られたサンプルテープの諸特性を実施例 1 と同様にして測定し、この結果を上記表 10 に併せて記した。

【0172】表 10 に示すように、表面電気抵抗は、 $5.0 \times 10^7$  と適当な値となり、テープ走行性にも何等異常は見られなかった。

### 【0173】実施例 54

実施例 49 で用いた Co 变成酸化鉄 20 g を 0.1N の水酸化ナトリウム水溶液 400 ml 中に懸濁させた。この懸濁液に 100 ml のイオン交換水に溶解させたオルト珪酸ナトリウム (Na<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> ; 試薬一級) 0.32g 及びアルミニウム酸ナトリウム (NaAlO<sub>2</sub> ; 試薬一級) 0.16 g を加え混合し、これに炭酸ガスを吹き込み、pH 10 以下に中和して Co 变成酸化鉄表面に珪酸及びアルミニウム化合物を被着させた。

【0174】次に、別に準備した実施例 50 と同じポリモリブデン酸希薄溶液 150 ml に上記 Co 变成酸化鉄を濾過したケーキを加え、リバブルしつつ室温で 1 時間攪拌、粒子表面にポリモリブデン酸の被着反応を行った。ポリモリブデン酸の投入量は、モリブデン/鉄原子比で 1 原子%に相当する。

【0175】吸着反応終了後、常法により水洗、濾別、乾燥して、珪酸、アルミニウム化合物及びポリモリブデン酸によって表面修飾された Co 变成酸化鉄を得た。このようにして得られた Co 变成酸化鉄の磁気特性は表 9 に示す通りである。

【0176】統いて、この Co 变成酸化鉄を用い、実施例 49 と同様にしてサンプルテープを作製した。そして、得られたサンプルテープの諸特性を実施例 1 と同様にして測定し、この結果を上記表 10 に併せて記した。

【0177】表 10 に示すように、表面電気抵抗は、 $3.9 \times 10^7$  と適当な値となり、テープ走行性にも何等異常は見られなかった。

### 【0178】実施例 55

100 ml のイオン交換水中に、タンゲステン金属 9.6 g と 30% 過酸化水素水 20 ml を投入後、24 時間静置し、ポリタンゲステン酸溶液を調製した。この溶液の pH は 1 以下で、強酸性であった。

【0179】統いて、上記ポリタンゲステン酸溶液を 2.9 ml 分取し、アンモニア水とイオン交換水を用いて pH = 4 に希釈し、約 150 ml のポリタンゲステン酸希薄溶液とした後、この希薄溶液に、軸比 1.1、 BET 法による比表面積 3.5 m<sup>2</sup>/g を有する市販の Co 变成  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末 20 g を分散させ、室温で 1 時間攪拌、粒子表面にポリタンゲステン酸の吸着反応を行った。ポリタンゲステン酸の投入量は、タンゲステン/鉄原子比で約 0.5 原子%に相当する。

【0180】吸着終了後、常法により水洗、濾別、乾燥して、ポリタンゲステン酸によって表面修飾された Co 变成酸化鉄を得た。このようにして得られた Co 变成酸化鉄の磁気特性は上記表 9 に示す通りである。

【0181】次いで、この Co 变成酸化鉄を用い、上記実施例 49 と同様の工程によりテープ化し、得られたサンプルテープの諸特性を実施例 1 と同様にして測定した。この結果を上記表 10 に併せて記す。

【0182】表 10 に示すように、表面電気抵抗は、 $2.7 \times 10^8$  と適当な値となり、テープ走行性にも何等異常は見られなかった。

### 【0183】実施例 56, 57

実施例 55 において、ポリタンゲステン酸の量を表 14 に示す様に增量する以外は、実施例 55 と同様に処理し、ポリタンゲステン酸によって表面修飾された Co 变成酸化鉄を得た後、実施例 55 と同様にテープ化した。ポリタンゲステン酸の量は、タンゲステン/鉄原子比で各々 1, 3 原子%に相当する。

【0184】なお、実施例 56, 57 において使用した Co 变成酸化鉄の磁気特性は、上記表 9 に示す通りである。そして、得られたサンプルテープの諸特性を実施例 1 と同様に測定し、その結果を上記表 10 に併せて記した。

【0185】表 10 から明らかのように、ポリタンゲステン酸の量を增量するに従って表面電気抵抗は漸減し、1 原子%処理においては  $5.9 \times 10^7$  、3 原子%処理においては、 $7.0 \times 10^6$  と極めて低い値が得られた。又、いずれのテープも走行性には何等問題が見られなかった。

### 【0186】実施例 58

実施例 52 において、ポリモリブデン酸をポリタンゲステン酸に代える以外は、実施例 52 と同様に処理し、珪酸及びポリタンゲステン酸によって表面修飾された Co 变成酸化鉄を得た後、実施例 1 と同様にテープ化した。ポリタンゲステン酸の量は、タンゲステン/鉄原子比で 1 原子%に相当する。

【0187】なお、本実施例において使用した Co 变成

酸化鉄の磁気特性は、上記表9に示す通りである。そして、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を上記表10に併せて記した。

【0188】表10から明らかなように、表面電気抵抗は、 $7.7 \times 10^7$ と適当な値となり、テープ走行性にも何等異常は見られなかった。

#### 【0189】実施例5.9

実施例5.3において、ポリモリブデン酸をポリタンクス  
テン酸に代える以外は、実施例5.3と同様に処理し、アルミニウム化合物及びポリタンクステン酸によって表面修飾されたCo変成酸化鉄を得た後、実施例5.3と同様にテープ化した。ポリタンクステン酸の量は、タンクス  
テン/鉄原子比で1原子%に相当する。

【0190】なお、本実施例において使用したCo変成酸化鉄の磁気特性は、上記表9に示す通りである。そして、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を上記表10に併せて記した。

【0191】表10から明らかなように、表面電気抵抗は、 $9.2 \times 10^7$ と適当な値となり、テープ走行性にも何等異常は見られなかった。

#### 【0192】実施例6.0

実施例5.4において、ポリモリブデン酸をポリタンクス  
テン酸に代える以外は、実施例5.4と同様に処理し、珪  
酸、アルミニウム化合物及びポリタンクステン酸によって表面修飾されたCo変成酸化鉄を得た後、実施例5.4と同様にテープ化した。ポリタンクステン酸の量は、タンクス  
テン/鉄原子比で1原子%に相当する。

【0193】なお、本実施例において使用したCo変成酸化鉄の磁気特性は、上記表9に示す通りである。そして、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を上記表10に併せて記した。

【0194】表10から明らかなように、表面電気抵抗は、 $8.5 \times 10^7$ と適当な値となり、テープ走行性にも何等異常は見られなかった。

#### 【0195】実施例6.1

実施例4.9において、ポリモリブデン酸を単独で用いる代わりに、ポリモリブデン酸とポリタンクステン酸を同時に吸着させる以外は、実施例7.3と同様に処理し、ポリモリブデン酸及びポリタンクステン酸によって表面修飾されたCo変成酸化鉄を得た。ポリモリブデン酸及びポリタンクステン酸の量は、各々モリブデン/鉄原子比、タンクステン/鉄原子比で0.5原子%に相当する。

【0196】なお、得られたCo変成酸化鉄の磁気特性は、上記表9に示す通りである。

【0197】統いて、このCo変成酸化鉄を用い、上記実施例4.9と同様の工程によりテープ化し、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様にして測定した。この結果を上記表10に併せて記す。

#### 【0198】表10から明らかなように、表面電気抵抗

は、 $3.0 \times 10^7$ と適当な値となり、テープ走行性にも何等異常は見られなかった。

#### 【0199】実施例6.2

実施例5.4において、ポリモリブデン酸を単独で用いる代わりに、ポリモリブデン酸とポリタンクステン酸を同時に吸着させる以外は、実施例5.4と同様に処理し、珪酸、アルミニウム化合物、ポリモリブデン酸及びポリタンクステン酸によって表面修飾されたCo変成酸化鉄を得た。ポリモリブデン酸及びポリタンクステン酸の量は、各々モリブデン/鉄原子比、タンクステン/鉄原子比で0.5原子%に相当する。

【0200】なお、得られたCo変成酸化鉄の磁気特性は、上記表9に示す通りである。

【0201】統いて、このCo変成酸化鉄を用い、上記実施例5.4と同様の工程によりテープ化し、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様にして測定した。この結果を上記表10に併せて記す。

【0202】表10から明らかなように、表面電気抵抗は、 $6.3 \times 10^7$ と適当な値となり、テープ走行性にも何等異常は見られなかった。

#### 【0203】比較例7

実施例4.9において、ポリモリブデン酸希薄溶液の代わりにイオン交換水でpH=4に調製した塩酸溶液を用いて、同様の工程を行い、実施例4.9と同様の組成でテープ化した。

【0204】なお、ここで使用したCo変成酸化鉄の磁気特性は、上記表9に示す通りである。そして、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を上記表10に併せて記した。

【0205】表10から明らかなように、表面電気抵抗は、 $1.0 \times 10^9$ と高い値であり、帯電による集塵が原因と思われるドロップアウトが若干観察された。

#### 【0206】比較例8

実施例5.2と同様にCo変成酸化鉄表面に珪酸水和物を被着させた後、ポリモリブデン酸の吸着反応を行わずに、実施例4.9と同様の組成でテープ化した。

【0207】なお、ここで使用したCo変成酸化鉄の磁気特性は、上記表9に示す通りである。そして、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を上記表10に併せて記した。

【0208】表9から明らかなように、表面電気抵抗は、 $2.5 \times 10^9$ と高い値であり、帯電による集塵が原因と思われるドロップアウトが若干観察された。

#### 【0209】比較例9

実施例5.3と同様にCo変成酸化鉄表面にアルミニウム化合物を被着させた後、ポリモリブデン酸の吸着反応を行わずに、実施例4.9と同様の組成でテープ化した。

【0210】なお、本実施例において使用したCo変成酸化鉄の磁気特性は、上記表9に示す通りである。そして、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様

に測定し、その結果を上記表10に併せて記した。

【0211】表10から明らかなように、表面電気抵抗は、 $3.0 \times 10^9$  と高い値であり、帯電による集塵が原因と思われるドロップアウトが若干観察された。

【0212】比較例10

実施例54と同様にCo変成酸化鉄表面に珪酸及びアルミニウム化合物を被着させた後、ポリモリブデン酸の吸着反応を行わずに、実施例49と同様の組成でテープ化した。

【0213】なお、本実施例において使用したCo変成酸化鉄の磁気特性は、上記表9に示す通りである。そして、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を上記表10に併せて記した。

【0214】表10から明らかなように、表面電気抵抗は、 $2.7 \times 10^9$  と高い値であり、帯電による集塵が原因と思われるドロップアウトが若干観察された。

【0215】実施例63

実施例49と同様の手順で作製したポリモリブデン酸溶液2.9mlを分取し、アンモニア水と十分に脱酸素し\*

\*たイオン交換水を用いてpH=4に希釈し、約150mlのポリモリブデン酸希釈溶液とした後、この希釈溶液に、軸比1.2、BET法による比表面積 $5.2 \text{ m}^2/\text{g}$ を有する磁気記録媒体用金属粉末2.0gを分散させ、室温で1時間攪拌、粒子表面にポリモリブデン酸の吸着反応を行った。

【0216】ここで用いた金属粉末は、オルト珪酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{SiO}_4$ ；試薬一級)0.32g及びアルミニ酸ナトリウム( $\text{NaAlO}_2$ ；試薬一級)0.1

10 6gを溶解した溶液中に含水酸化鉄を分散した懸濁液を、アンモニア水でpH=9に調整し、含水酸化鉄表面に珪酸及びアルミニウム化合物を形成後、濾過、乾燥したケーキを、700°Cで焼成し、更に10l/分の水素流量下、500°Cで2時間還元して得られたものである。

【0217】このようにして得られた金属粉末の磁気特性は表11に示す通りである。

【0218】

【表11】

|       | 処理条件                   |           |       | 粉体特性          |                               |                             |
|-------|------------------------|-----------|-------|---------------|-------------------------------|-----------------------------|
|       | Mo or W/Fe<br>(原子%)    | Si化合物     | Al化合物 | 保磁力<br>(kA/m) | 飽和磁化<br>(Am <sup>2</sup> /kg) | 比表面積<br>(m <sup>2</sup> /g) |
| 実施例63 | ポリモリブデン酸               | 0.3       | 有り    | 有り            | 117.8                         | 126                         |
| 実施例64 |                        | 0.7       | 有り    | 有り            | 117.8                         | 125                         |
| 実施例65 |                        | 2.5       | 有り    | 有り            | 117.8                         | 121                         |
| 実施例66 | ポリモリブデン酸               | 0.7       | 有り    | 無し            | 116.2                         | 128                         |
| 実施例67 |                        | 0.7       | 無し    | 有り            | 115.4                         | 123                         |
| 実施例68 | ポリタングステン酸              | 0.3       | 有り    | 有り            | 117.8                         | 125                         |
| 実施例69 |                        | 0.7       | 有り    | 有り            | 117.8                         | 123                         |
| 実施例70 |                        | 2.5       | 有り    | 有り            | 117.8                         | 117                         |
| 実施例71 | ポリタングステン酸              | 0.7       | 有り    | 無し            | 116.2                         | 126                         |
| 実施例72 |                        | 0.7       | 無し    | 有り            | 115.4                         | 122                         |
| 実施例73 | ポリモリブデン酸+<br>ポリタングステン酸 | 0.35+0.35 | 有り    | 有り            | 117.8                         | 124                         |
| 比較例11 | —                      | 0         | 有り    | 無し            | 116.2                         | 130                         |
| 比較例12 | —                      | 0         | 無し    | 有り            | 115.4                         | 125                         |
| 比較例13 | —                      | 0         | 有り    | 有り            | 117.8                         | 127                         |

【0219】以上のようにして作製した珪酸、アルミニウム化合物及びポリモリブデン酸によって表面修飾されたサンプル粉末は、溶媒を水からアセトンに置換し、1mmHgの真空中、12時間の真空乾燥を行った後、空気中に取り出し、実施例73と同様の組成にてテープ化した。螢光X線測定からモリブデン量は、モリブデン/

鉄原子比で約0.3原子%であった。

【0220】統いて、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を表12に記した。

【0221】

【表12】

|       | テープ特性         |                |                |            |                    |
|-------|---------------|----------------|----------------|------------|--------------------|
|       | 保磁力<br>(kA/m) | 飽和磁束密度<br>(mT) | 残留磁束密度<br>(mT) | 角形比<br>(%) | 表面電気抵抗<br>(Ohm/sq) |
| 実施例63 | 122.0         | 277            | 241            | 0.87       | 7.5E7              |
| 実施例64 | 122.5         | 278            | 245            | 0.88       | 2.1E7              |
| 実施例65 | 119.0         | 257            | 208            | 0.81       | 7.3E6              |
| 実施例66 | 120.0         | 277            | 238            | 0.86       | 1.8E7              |
| 実施例67 | 121.1         | 271            | 236            | 0.87       | 3.0E7              |
| 実施例68 | 121.8         | 275            | 239            | 0.87       | 4.1E8              |
| 実施例69 | 122.3         | 273            | 238            | 0.87       | 8.1E7              |
| 実施例70 | 118.1         | 252            | 202            | 0.80       | 1.1E7              |
| 実施例71 | 119.7         | 268            | 230            | 0.86       | 6.1E7              |
| 実施例72 | 120.9         | 263            | 229            | 0.87       | 8.8E7              |
| 実施例73 | 122.4         | 275            | 239            | 0.87       | 4.6E7              |
| 比較例11 | 119.3         | 277            | 235            | 0.85       | 3.0E9              |
| 比較例12 | 120.2         | 270            | 232            | 0.86       | 4.0E9              |
| 比較例13 | 121.8         | 279            | 243            | 0.87       | 3.3E9              |

【0222】表12から明らかなように、表面電気抵抗は $7.5 \times 10^7$  と適当な値となり、テープも走行性には何等問題が見られなかった。

### 【0223】実施例64, 65

実施例 6.3において、モリブデン量を表1.1に示すように增量する以外は、実施例 6.3と同様に処理し、珪酸、アルミニウム化合物及びポリモリブデン酸によって表面修飾された金属粉末を得た後、実施例 6.3と同様にしてテープ化した。螢光X線測定からモリブデン量は、モリブデン/鉄原子比で各々 0.7、2.5 原子%であった。

【0224】 続いて、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を表12に併せて記した。表12から明らかなように、表面電気抵抗はそれぞれ $2.1 \times 10^7$ 、 $7.3 \times 10^6$ と適当な値となり、テープも走行性には何等問題が見られなかった。

### 【0225】实施例66

実施例6.4において、アルミニン酸ナトリウムを使用しないこと以外は実施例6.4と同様に処理し、珪酸及びポリモリブデン酸によって表面修飾された金属粉末を得た後、実施例6.4と同様にしてテープ化した。

【0226】 続いて、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を表12に併せて記した。表12から明らかなように、表面電気抵抗は $1.8 \times 10^7$ と適当な値となり、テープも走行性には何等問題が見られなかった。

### 【0227】实施例67

実施例 6-4において、オルト珪酸ナトリウムを使用しないこと以外は実施例 6-4と同様に処理し、アルミニウム化合物及びポリモリブデン酸によって表面修飾された金属粉末を得た後、実施例 6-4と同様にしてテープ化した。

【0228】統いて、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を表12に併せて記した。表12から明らかなように、表面電気抵抗は3.

20

$0 \times 10^7$  と適当な値となり、テープも走行性には何等問題が見られなかった。

### 【0229】实施例6.8

実施例6.3で用いた金属粉末を、実施例5.5と同様の手順で作製したポリタンゲステン酸希薄溶液中に分散し、珪酸、アルミニウム化合物及びポリタンゲクテン酸によって表面修飾された金属粉末を得た後、実施例6.3と同様にしてテープ化した。

【0230】 続いて、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を表12に併せて記した。表12から明らかなように、表面電気抵抗は $4.1 \times 10^8$ と適当な値となり、テープも走行性には何等問題が見られなかった。

【0 2 3 1】実施例6 9, 7 0

実施例6.8において、タンゲステン量を表1.1に示すように增量する以外は、実施例6.8と同様に処理し、珪酸、アルミニウム化合物及びポリタンゲステン酸によつて表面修飾された金属粉末を得た後、実施例6.8と同様にしてテープ化した。螢光X線測定からタンゲステン量は、タンゲステン/鉄原子比で各々0.7、2.5原子%であった。

【0232】 続いて、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を表12に併せて記した。表12から明らかなように、表面電気抵抗はそれぞれ $8.1 \times 10^7$ 、 $1.1 \times 10^7$ と適当な値となり、テープも走行性には何等問題が見られなかった。

### 【0233】实施例71

実施例6.9において、アルミニウムナトリウムを使用しないこと以外は実施例6.9と同様に処理し、珪酸及びポリタンゲステン酸によって表面修飾された金属粉末を得た後、実施例6.9と同様にしてテープ化した。

【0234】続いて、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を表12に併せて記した。表12から明らかなように、表面電気抵抗は $6.1 \times 10^7$ と適当な値となり、テープも走行性には何等問題

50

題が見られなかった。

**【0235】実施例72**

実施例69において、オルト珪酸ナトリウムを使用しないこと以外は実施例69と同様に処理し、アルミニウム化合物及びポリタンクスチレン酸によって表面修飾された金属粉末を得た後、実施例69と同様にしてテープ化した。

**【0236】** 続いて、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を表12に併せて記した。表12から明らかなように、表面電気抵抗は $8.8 \times 10^7$ と適当な値となり、テープも走行性には何等問題が見られなかった。

**【0237】実施例73**

実施例63において、ポリモリブデン酸を単独で用いる代わりに、ポリモリブデン酸とポリタンクスチレン酸を実施例63の半量を同時に吸着させる以外は、実施例63と同様に処理し、珪酸、アルミニウム化合物、ポリモリブデン酸及びポリタンクスチレン酸によって表面修飾された金属粉末を得た後、実施例63と同様にしてテープ化した。螢光X線測定からモリブデン量、タンクスチレン量は、それぞれモリブデン/鉄原子比、タンクスチレン/鉄原子比で0.35、0.35原子%であった。

**【0238】** 続いて、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を表12に併せて記した。表12から明らかなように、表面電気抵抗は $4.6 \times 10^7$ と適当な値となり、テープも走行性には何等問題が見られなかった。

**【0239】比較例11**

実施例66で用いた珪酸によって表面修飾された金属粉末を、ポリモリブデン酸で処理せずに、実施例66と同様にしてテープ化した。

**【0240】** 続いて、得られたサンプルテープの諸特性

を実施例1と同様に測定し、その結果を表12に併せて記した。表12から明らかなように、表面電気抵抗は $3.0 \times 10^9$ と高い値となり、帯電による集塵が原因を思われるドロップアウトが若干観察された。

**【0241】比較例12**

実施例67で用いたアルミニウム化合物によって表面修飾された金属粉末を、ポリモリブデン酸で処理せずに、実施例67と同様にしてテープ化した。

**【0242】** 続いて、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を表12に併せて記した。表12から明らかなように、表面電気抵抗は $4.0 \times 10^9$ と高い値となり、帯電による集塵が原因を思われるドロップアウトが若干観察された。

**【0243】比較例13**

実施例63で用いた珪素化合物及びアルミニウム化合物によって表面修飾された金属粉末を、ポリモリブデン酸で処理せずに、実施例63と同様にしてテープ化した。

**【0244】** 続いて、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を表12に併せて記した。表12から明らかなように、表面電気抵抗は $3.3 \times 10^9$ と高い値となり、帯電による集塵が原因を思われるドロップアウトが若干観察された。

**【0245】実施例74**

実施例50で作製したサンプル、即ちポリモリブデン酸によって表面修飾されたC<sub>60</sub>変成磁性酸化鉄を用い、実施例49の組成においてスルホン酸金属塩含有バインダーに代えて、燐酸金属塩含有バインダーを用いた（表13参照）以外は、同一の組成で塗料化した。極性基含有量は、樹脂10<sup>-6</sup>g当たり50当量含む。

**【0246】**

**【表13】**

| 処理条件   | バイシダ一極性基量  |   |  | スルホン酸金属塩   |   |
|--|--|---|--|--|---|
|  | Mo or W/Fe<br>(原子%)  | Si化合物   | Al化合物  |  |   |
| 実施例50<br>実施例54<br>実施例56<br>実施例60<br>実施例74<br>実施例75<br>実施例76<br>実施例77<br>実施例78<br>実施例79<br>実施例80<br>実施例81<br>実施例82<br>実施例83<br>実施例84<br>実施例85<br>実施例86<br>実施例87<br>実施例88<br>実施例89<br>比較例14<br>比較例15<br>比較例16<br>比較例17 | ボリモリブデン酸<br>ボリモリブデン酸<br>ボリタングステン酸<br>ボリタングステン酸<br>ボリモリブデン酸<br>ボリタングステン酸<br>ボリタングステン酸<br>ボリタングステン酸<br>ボリモリブデン酸<br>ボリモリブデン酸<br>ボリタングステン酸<br>ボリタングステン酸<br>ボリモリブデン酸<br>ボリモリブデン酸<br>ボリタングステン酸<br>ボリモリブデン酸<br>ボリモリブデン酸<br>ボリモリブデン酸<br>ボリモリブデン酸<br>ボリモリブデン酸<br>ボリモリブデン酸<br>ボリモリブデン酸<br>ボリモリブデン酸 | 1<br>1<br>1<br>1<br>1<br>1<br>1<br>1<br>1<br>1<br>1<br>1<br>1<br>1<br>1<br>1<br>1<br>1<br>1<br>1<br>1<br>1<br>1<br>1<br>1 | 無し<br>有り<br>無し<br>有り<br>無し<br>有り<br>無し<br>有り<br>無し<br>有り<br>無し<br>有り<br>無し<br>有り<br>無し<br>有り<br>無し<br>有り<br>無し<br>有り<br>無し<br>有り<br>無し<br>有り<br>無し<br>有り | 無し<br>無し<br>有り<br>無し<br>無し<br>有り<br>無し<br>有り<br>無し<br>有り<br>無し<br>有り<br>無し<br>有り<br>無し<br>有り<br>無し<br>有り<br>無し<br>有り<br>無し<br>有り<br>無し<br>有り<br>無し<br>有り | スルホン酸金属塩<br>硫酸金属塩<br>第3級アミン<br>第4級アミン<br>カルボン酸<br>極性基なし |

【0247】 続いて、実施例50と同様にしてサンプルテープを作製し、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を表14に記した。

【0248】  
【表14】

|       | テープ特性         |                |                |            |                    |
|-------|---------------|----------------|----------------|------------|--------------------|
|       | 保磁力<br>(kA/m) | 飽和磁束密度<br>(mT) | 残留磁束密度<br>(mT) | 角形比<br>(%) | 表面電気抵抗<br>(Ohm/sq) |
| 実施例50 | 56.0          | 177            | 156            | 0.88       | 1.2E7              |
| 実施例54 | 56.4          | 178            | 155            | 0.87       | 3.9E7              |
| 実施例56 | 55.8          | 173            | 151            | 0.87       | 5.9E7              |
| 実施例60 | 56.1          | 174            | 153            | 0.88       | 8.5E7              |
| 実施例74 | 55.8          | 173            | 149            | 0.86       | 2.0E7              |
| 実施例75 | 56.0          | 174            | 150            | 0.86       | 5.5E7              |
| 実施例76 | 55.5          | 170            | 145            | 0.85       | 8.2E7              |
| 実施例77 | 55.7          | 171            | 147            | 0.86       | 1.1E8              |
| 実施例78 | 53.8          | 170            | 143            | 0.84       | 1.8E7              |
| 実施例79 | 54.1          | 171            | 145            | 0.85       | 5.0E7              |
| 実施例80 | 53.8          | 168            | 141            | 0.84       | 7.5E7              |
| 実施例81 | 54.0          | 170            | 145            | 0.85       | 9.8E7              |
| 実施例82 | 54.2          | 174            | 150            | 0.86       | 2.0E7              |
| 実施例83 | 54.4          | 175            | 153            | 0.87       | 5.1E7              |
| 実施例84 | 54.1          | 172            | 150            | 0.86       | 8.0E7              |
| 実施例85 | 54.4          | 173            | 149            | 0.86       | 1.0E8              |
| 実施例86 | 53.5          | 168            | 139            | 0.83       | 2.1E7              |
| 実施例87 | 53.8          | 170            | 143            | 0.84       | 5.5E7              |
| 実施例88 | 53.4          | 167            | 137            | 0.82       | 8.0E7              |
| 実施例89 | 53.7          | 169            | 140            | 0.83       | 1.2E8              |
| 比較例14 | 50.8          | 145            | 109            | 0.75       | 2.4E9              |
| 比較例15 | 51.5          | 149            | 113            | 0.76       | 4.8E9              |
| 比較例16 | 50.6          | 144            | 108            | 0.75       | 8.0E9              |
| 比較例17 | 51.3          | 147            | 112            | 0.76       | 8.8E9              |

【0249】表14から明らかなように、表面電気抵抗は $2.0 \times 10^7$ と適当な値となり、テープ走行性に何等異常は見られなかった。

#### 【0250】実施例75

実施例54で作製したサンプル、即ち珪素化合物、アルミニウム化合物及びポリモリブデン酸によって表面修飾されたC<sub>o</sub>变成磁性酸化鉄を用い、実施例49の組成においてスルホン酸金属塩含有バインダーに代えて、燐酸金属塩含有バインダーを用いた以外は、同一の組成で塗料化した。極性基含有量は、樹脂 $10^{-6}$ g当たり5.0当量含む。

【0251】統いて、実施例54と同様にしてサンプルテープを作製し、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を表14に併せて記した。表14から明らかなように、表面電気抵抗は $5.5 \times 10^7$ と適当な値となり、テープ走行性に何等異常は見られなかった。

#### 【0252】実施例76

実施例56で作製したサンプル、即ちポリタングステン酸によって表面修飾されたC<sub>o</sub>变成磁性酸化鉄を用い、実施例49の組成においてスルホン酸金属塩含有バインダーに代えて、燐酸金属塩含有バインダーを用いた以外は、同一の組成で塗料化した。極性基含有量は、樹脂 $10^{-6}$ g当たり5.0当量含む。

【0253】統いて、実施例56と同様にしてサンプルテープを作製し、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を表14に併せて記した。表14から明らかなように、表面電気抵抗は $8.2 \times 10^7$ と適当な値となり、テープ走行性に何等異常は見ら

れなかった。

#### 【0254】実施例77

実施例60で作製したサンプル、即ち珪素化合物、アルミニウム化合物及びポリタングステン酸によって表面修飾されたC<sub>o</sub>变成磁性酸化鉄を用い、実施例49の組成においてスルホン酸金属塩含有バインダーに代えて、燐酸金属塩含有バインダーを用いた以外は、同一の組成で塗料化した。極性基含有量は、樹脂 $10^{-6}$ g当たり5.0当量含む。

【0255】統いて、実施例60と同様にしてサンプルテープを作製し、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を表14に併せて記した。表14から明らかなように、表面電気抵抗は $5.5 \times 10^7$ と適当な値となり、テープ走行性に何等異常は見られなかった。

#### 【0256】実施例78~81

実施例74~77で用いたサンプル、即ち各々ポリモリブデン酸、珪素化合物及びアルミニウム化合物及びポリモリブデン酸、ポリタングステン酸、珪素化合物及びアルミニウム化合物及びポリタングステン酸によって表面修飾されたC<sub>o</sub>变成磁性酸化鉄を用い、実施例49の組成においてスルホン酸金属塩含有バインダーに代えて、第3級アミン含有バインダーを用いた以外は、同一の組成で塗料化した。極性基含有量は、樹脂 $10^{-6}$ g当たり5.0当量含む。

【0257】統いて、実施例74と同様にしてサンプルテープを作製し、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を表14に併せて記した。表14から明らかなように、表面電気抵抗はいずれ

41

も適當な値となり、全てのサンプルテープにおいてテープ走行性に何等異常は見られなかった。

**【0258】実施例82~85**

実施例74~77で用いたサンプル、即ち各々ポリモリブデン酸、珪素化合物及びアルミニウム化合物及びポリモリブデン酸、ポリタンクスチレン酸、珪素化合物及びアルミニウム化合物及びポリタンクスチレン酸によって表面修飾されたC<sub>o</sub>変成磁性酸化鉄を用い、実施例49の組成においてスルホン酸金属塩含有バインダーに代えて、第4級アミン含有バインダーを用いた以外は、同一の組成で塗料化した。極性基含有量は、樹脂10<sup>-6</sup>g当たり50当量含む。

**【0259】** 続いて、実施例74と同様にしてサンプルテープを作製し、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を表14に併せて記した。表14から明らかなように、表面電気抵抗はいずれも適當な値となり、全てのサンプルテープにおいてテープ走行性に何等異常は見られなかった。

**【0260】実施例86~89**

実施例74~77で用いたサンプル、即ち各々ポリモリブデン酸、珪素化合物及びアルミニウム化合物及びポリモリブデン酸、ポリタンクスチレン酸、珪素化合物及びアルミニウム化合物及びポリタンクスチレン酸によって表面修飾されたC<sub>o</sub>変成磁性酸化鉄を用い、実施例49の組成においてスルホン酸金属塩含有バインダーに代えて、カルボン酸含有バインダーを用いた以外は、同一の組成で塗料化した。極性基含有量は、樹脂10<sup>-6</sup>g当たり50当量含む。

**【0261】** 続いて、実施例74と同様にしてサンプルテープを作製し、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を表14に併せて記し\*

42

\*た。表14から明らかなように、表面電気抵抗はいずれも適當な値となり、全てのサンプルテープにおいてテープ走行性に何等異常は見られなかった。

**【0262】比較例14~17**

実施例74~77で用いたサンプル、即ち各々ポリモリブデン酸、珪素化合物及びアルミニウム化合物及びポリモリブデン酸、ポリタンクスチレン酸、珪素化合物及びアルミニウム化合物及びポリタンクスチレン酸によって表面修飾されたC<sub>o</sub>変成磁性酸化鉄を用い、実施例49の組成においてスルホン酸金属塩含有バインダーに代えて、極性基を有しないバインダーを用いた以外は、同一の組成で塗料化した。

**【0263】** 続いて、実施例74と同様にしてサンプルテープを作製し、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を表14に併せて記した。表14から明らかなように、表面電気抵抗はいずれも高い値となった。また、本実施例と比較して分散性がかなり劣り、角形比は低い値しか得られなかった。更に、全ての比較テープにおいて帶電による集塵が原因と思われるドロップアウトが若干観察された。

**【0264】実施例90**

実施例64で作製したサンプル、即ち珪素化合物、アルミニウム化合物及びポリモリブデン酸によって表面修飾された金属粉末を用い、表5に示すように実施例49の組成においてスルホン酸金属塩含有バインダーに代えて、焼酸金属塩含有バインダーを用いた以外は、同一の組成で塗料化した。極性基含有量は、樹脂10<sup>-6</sup>g当たり50当量含む。

**【0265】**

**【表15】**

| 処理条件  |            | Mo or W/Fe<br>(原子%) | Si化合物 | Al化合物 | バインダー極性基種 |
|-------|------------|---------------------|-------|-------|-----------|
|       |            |                     |       |       |           |
| 実施例64 | ポリモリブデン酸   | 0.7                 | 有り    | 有り    | スルホン酸金属塩  |
| 実施例69 | ポリタンクスチレン酸 | 0.7                 | 有り    | 有り    |           |
| 実施例90 | ポリモリブデン酸   | 0.7                 | 有り    | 有り    | 焼酸金属塩     |
| 実施例91 | ポリタンクスチレン酸 | 0.7                 | 有り    | 有り    |           |
| 実施例92 | ポリモリブデン酸   | 0.7                 | 有り    | 有り    | 第3級アミン    |
| 実施例93 | ポリタンクスチレン酸 | 0.7                 | 有り    | 有り    |           |
| 実施例94 | ポリモリブデン酸   | 0.7                 | 有り    | 有り    | 第4級アミン    |
| 実施例95 | ポリタンクスチレン酸 | 0.7                 | 有り    | 有り    |           |
| 実施例96 | ポリモリブデン酸   | 0.7                 | 有り    | 有り    | カルボン酸     |
| 実施例97 | ポリタンクスチレン酸 | 0.7                 | 有り    | 有り    |           |
| 比較例18 | ポリモリブデン酸   | 0.7                 | 有り    | 有り    | 極性基なし     |
| 比較例19 | ポリタンクスチレン酸 | 0.7                 | 有り    | 有り    |           |

**【0266】** 続いて、実施例64と同様にしてサンプルテープを作製し、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を表16に記した。

**【0267】**

**【表16】**

|       | テープ特性         |                |                |            |                    |
|-------|---------------|----------------|----------------|------------|--------------------|
|       | 保磁力<br>(kA/m) | 飽和磁束密度<br>(mT) | 残留磁束密度<br>(mT) | 角形比<br>(%) | 表面電気抵抗<br>(Ohm/sq) |
| 実施例64 | 122.5         | 278            | 245            | 0.88       | 2.1E7              |
| 実施例69 | 122.3         | 273            | 238            | 0.87       | 8.1E7              |
| 実施例90 | 122.0         | 273            | 235            | 0.86       | 2.7E7              |
| 実施例91 | 121.6         | 267            | 227            | 0.85       | 9.5E7              |
| 実施例92 | 119.7         | 267            | 227            | 0.85       | 2.5E7              |
| 実施例93 | 119.0         | 264            | 222            | 0.84       | 8.9E7              |
| 実施例94 | 120.2         | 272            | 234            | 0.86       | 2.7E7              |
| 実施例95 | 119.8         | 270            | 230            | 0.85       | 9.3E7              |
| 実施例96 | 119.1         | 262            | 217            | 0.83       | 2.6E7              |
| 実施例97 | 118.1         | 260            | 213            | 0.82       | 9.1E7              |
| 比較例18 | 117.5         | 233            | 172            | 0.74       | 5.0E9              |
| 比較例19 | 116.6         | 228            | 166            | 0.73       | 7.2E9              |

【0268】表16から明らかなように、表面電気抵抗は $2.7 \times 10^7$ と適当な値となり、テープ走行性に何等異常は見られなかった。

#### 【0269】実施例91

実施例69で作製したサンプル、即ち珪素化合物、アルミニウム化合物及びポリタンクスチレン酸によって表面修飾された金属粉末を用い、表15に示すように実施例49の組成においてスルホン酸金属塩含有バインダーに代えて、燐酸金属塩含有バインダーを用いた以外は、同一の組成で塗料化した。極性基含有量は、樹脂 $10^{-6}$ g当たり50当量含む。

【0270】統いて、実施例69と同様にしてサンプルテープを作製し、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を表16に併せて記した。表14から明らかなように、表面電気抵抗は $9.5 \times 10^7$ と適当な値となり、テープ走行性に何等異常は見られなかった。

#### 【0271】実施例92, 93

実施例90, 91で用いたサンプル、即ち各々珪素化合物及びアルミニウム化合物及びポリモリブデン酸、珪素化合物及びアルミニウム化合物及びポリタンクスチレン酸によって表面修飾された金属粉末を用い、表15に示すように実施例49の組成においてスルホン酸金属塩含有バインダーに代えて、第3級アミン含有バインダーを用いた以外は、同一の組成で塗料化した。極性基含有量は、樹脂 $10^{-6}$ g当たり50当量含む。

【0272】統いて、実施例90と同様にしてサンプルテープを作製し、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を表16に併せて記した。表16から明らかなように、表面電気抵抗はいずれも適当な値となり、テープ走行性に何等異常は見られなかった。

#### 【0273】実施例94, 95

実施例90, 91で用いたサンプル、即ち各々珪素化合物及びアルミニウム化合物及びポリモリブデン酸、珪素化合物及びアルミニウム化合物及びポリタンクスチレン酸によって表面修飾された金属粉末を用い、表15に示す

ように実施例49の組成においてスルホン酸金属塩含有バインダーに代えて、第4級アミン含有バインダーを用いた以外は、同一の組成で塗料化した。極性基含有量は、樹脂 $10^{-6}$ g当たり50当量含む。

【0274】統いて、実施例90と同様にしてサンプルテープを作製し、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を表16に併せて記した。表16から明らかなように、表面電気抵抗はいずれも適当な値となり、テープ走行性に何等異常は見られなかった。

#### 【0275】実施例96, 97

実施例90, 91で用いたサンプル、即ち各々珪素化合物及びアルミニウム化合物及びポリモリブデン酸、珪素化合物及びアルミニウム化合物及びポリタンクスチレン酸によって表面修飾された金属粉末を用い、表15に示すように実施例49の組成においてスルホン酸金属塩含有バインダーに代えて、カルボン酸含有バインダーを用いた以外は、同一の組成で塗料化した。極性基含有量は、樹脂 $10^{-6}$ g当たり50当量含む。

【0276】統いて、実施例90と同様にしてサンプルテープを作製し、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を表16に併せて記した。表16から明らかなように、表面電気抵抗はいずれも適当な値となり、テープ走行性に何等異常は見られなかった。

#### 【0277】比較例18, 19

実施例90, 91で用いたサンプル、即ち各々珪素化合物及びアルミニウム化合物及びポリモリブデン酸、珪素化合物及びアルミニウム化合物及びポリタンクスチレン酸によって表面修飾された金属粉末を用い、表15に示すように実施例49の組成においてスルホン酸金属塩含有バインダーに代えて、極性基を有しないバインダーを用いた以外は、同一の組成で塗料化した。

【0278】統いて、実施例90と同様にしてサンプルテープを作製し、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を表16に併せて記した。

【0279】表16から明らかなように、表面電気抵抗はいずれも高い値となった。また、本実施例と比較して分散性がかなり劣り、角形比は低い値しか得られなかつた。更に、全ての比較テープにおいて帶電による集塵が原因と思われるドロップアウトが若干観察された。

【0280】以上のようにポリモリブデン酸、ポリタンクステン酸またはこれらと珪酸化合物及び／又はアルミニウム化合物で表面修飾されたCo変成酸化鉄や金属粉末に対して、極性基含有バインダーを用いることによつて、優れた分散性と低い表面電気抵抗の実現できること

が判った。

【0281】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明においては、磁性粉末の表面をモリブデン酸、タンクステン酸、錫酸の少なくとも1種、或いはポリモリブデン酸、ポリタンクステン酸の少なくとも1種により表面修飾しているので、磁性層表面の比抵抗を十分に低く保つことができる。従つて、本発明の磁気記録媒体では、ドロップアウト等の発生が少なく、高い信頼性を確保することが可能である。

---

フロントページの続き

|  |      |        |     |        |
|--|------|--------|-----|--------|
| (51) Int.Cl. <sup>6</sup><br>// C01G 49/00 | 識別記号 | 府内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|  |      | E      |     |        |

(72)発明者 渡辺 勝子  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
ー株式会社内

(72)発明者 日隈 弘一郎  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
ー株式会社内